





---

# **Übergangsmetall-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen mit Sydnonen und ihren Artverwandten sowie Untersuchungen von deren Carboxylaten**

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

vorgelegt von

**Ana-Luiza Lücke, geb. Schenitzki**

aus Einbeck

genehmigt von der

Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften

der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung:

19.09.2018

Dekan

Prof. Dr.-Ing. Karl-Heinz Spitzer

Vorsitzende/Vorsitzender der Promotionskommission

Prof. Dr. rer. nat. Diethelm Johannsmann

Betreuer

apl. Prof. Dr. rer. Nat. Andreas Schmidt

Gutachter

Prof. Dr. rer. nat. Dieter E. Kaufmann



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2016 bis Juni 2018 am Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Clausthal im Arbeitskreis von Herrn apl. Prof. Dr. Andreas Schmidt angefertigt.



*„Zwei Dinge sind zu unserer Arbeit nötig: unermüdliche Ausdauer und die Bereitschaft, etwas, in das man viel Zeit und Arbeit gesteckt hat, wieder zu verwerfen.“*

- Albert Einstein -





Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht:

### **Paper:**

A.-L. Lücke, S. Wiechmann, T. Freese, T. Földes, I. Pápai, M. Gjikaj, A. Adam, A. Schmidt, *Tetrahedron* **2018**, 74, 2092.

T. Freese, A.-L. Lücke, C. A. S. Schmidt, J. C. Namyslo, M. Polamo, M. Nieger, A. Schmidt, *Tetrahedron* **2017**, 73, 5350.

A.-L. Lücke, S. Wiechmann, T. Freese, A. Schmidt, *Synlett* **2017**, 28, 1990.

A.-L. Lücke, S. Wiechmann, T. Freese, Z. Guan, A. Schmidt, *Z. Naturforsch.* **2016**, 71B, 643.

### **Poster:**

A.-L. Lücke, S. Wiechmann, M. Nieger, A. Schmidt; „Carboxylate der Sydnone in Katalysereaktionen“; 13. Tagung über Iminiumsalze (IMSAT) **2017**, 18.-21. September 2017, Goslar, Deutschland.

A.-L. Lücke, T. Freese, S. Wiechmann, M. Nieger, A. Schmidt; „N-Heterocyclic Carbenes of Sydnone and Sydnone Imines in Catalysis“; Niedersächsisches Katalyse Symposium (NIKAS) **2016**, 19.-20. September 2016, Braunschweig, Deutschland.

S. Wiechmann, A.-L. Lücke, T. Freese, A. Schmidt; „N-Heterozyklische Carbene der Sydnone in der Katalyse“; 12. Tagung über Iminiumsalze (IMSAT) **2015**, 14.-17. September 2015, Goslar, Deutschland.

A.-L. Lücke, S. Wiechmann, A. Schmidt; „N-Heterocyclic Carbenes of Sydnone in Catalysis“; Niedersächsisches Katalyse Symposium (NIKAS) **2014**, 16.-17. Oktober 2014, Göttingen, Deutschland.

### **Weitere Veröffentlichungen:**

T. Freese, A.-L. Lücke, J. C. Namyslo, M. Nieger, A. Schmidt, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 14, 1646.



## Inhalt

1	Einleitung .....	1
1.1	Sydnone, Sydnonimine und Verwandte .....	2
1.1.1	Sydnone .....	3
1.1.2	Sydnonimine .....	5
1.1.3	Münchnone .....	6
1.2	Carbene und <i>N</i> -heterocyclische Carbene (NHC) .....	6
1.3	Mesoionen .....	10
1.4	Übergangsmetallkatalysierte Kreuzkupplungsreaktionen .....	11
1.4.1	Mechanistischer Vorschlag von SUZUKI und MIYAURA .....	12
1.4.2	Bimetallisch katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen .....	14
1.5	Reaktionsoptimierung .....	15
1.6	Ziel dieser Arbeit .....	16
2	Darstellung von Sydnonen und Sydnonhalogeniden .....	17
3	Palladiumkomplexe der Sydnone .....	21
4	Katalysereaktionen mit Sydnonen, Sydnoniminen und Carboxylaten .....	22
4.1	SUZUKI-MIYAURA-Kreuzkupplungsreaktionen mit Thiophenen .....	25
4.1.1	Perarylierte Thiophene .....	29
4.2	SUZUKI-MIYAURA-Kreuzkupplungsreaktionen mit Nitrobenzolen .....	30
4.2.1	Reaktionen mit 1-Brom-3-nitrobenzol .....	31
4.2.2	Reaktionen mit 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol .....	32
4.2.3	Reaktionen mit 1-Chlor-2,4,6-trinitrobenzol .....	36

---

4.3	Studien über die Parameter in SUZUKI-MIYAURA-Reaktionen .....	38
4.3.1	SUZUKI-MIYAURA-Reaktionen bei verschiedenen pH-Werten .....	38
4.3.2	Einfluss verschiedener Säuren auf die SUZUKI-MIYAURA-Reaktion .....	43
4.3.3	Einfluss verschiedener Basen auf die SUZUKI-MIYAURA-Reaktion.....	45
4.3.4	Einfluss von verschiedenen Palladiumkomplexen in Verbindung mit den Sydnon-4-carboxylaten .....	46
4.3.5	Einfluss verschiedener Carboxylate .....	48
4.3.6	Einfluss der Lösungsmittel in der SUZUKI-MIYAURA-Reaktion .....	52
4.3.7	Einfluss der Halogensubstituenten .....	54
4.3.8	Wirksamkeit des Katalysators in Bezug auf dessen Konzentration .....	56
4.3.9	Pump-Freeze-Thaw-Methode.....	58
4.3.10	Aminosäuren und chirale Produkte .....	60
4.4	SUZUKI-MIYAURA-Reaktionen mit geschützten Boronsäuren.....	60
4.4.1	Darstellung geschützter Boronsäuren.....	61
4.4.2	Reaktionen mit den geschützten Boronsäuren .....	63
4.5	Mechanismen bei der SUZUKI-MIYAURA-Reaktion.....	66
4.6	SONOGASHIRA-HAGIHARA-Kreuzkupplungsreaktionen.....	72
4.7	BUCHWALD-HARTWIG-Kreuzkupplungsreaktionen.....	77
5	Sydnon-4-carboxylate .....	80
5.1	Decarboxylierung mittels ESI-Massenspektrometrie .....	80
5.1.1	ESI-MS der Decarboxylierung von Dimethylimidazol-2-carboxylat .....	84
5.2	Decarboxylierungsverfolgung mittels NMR-Spektroskopie .....	85

5.3	DFT-Rechnungen zum Lithium- <i>N</i> -phenylsydnon-4-carboxylat .....	87
5.4	TGA-Messungen der Carboxylate .....	98
5.4.1	TGA-Messungen anderer Carboxylate .....	99
5.4.2	Sydnon-4-carbonsäuren .....	101
5.5	Decarboxylierungsverfolgung mittels IR-Spektroskopie .....	103
5.5.1	Decarboxylierungsverfolgung anderer Carboxylate mittels IR-Spektroskopie .....	107
5.6	Decarboxylierungsverfolgung mittels Raman-Spektroskopie .....	114
6	Cyclovoltammetrie .....	119
7	Experimenteller Teil .....	124
7.1	Allgemeine Hinweise .....	124
7.2	Darstellung von Sydnonen und ihren Verbindungen .....	130
7.3	Versuche zu Kapitel 4.1 .....	156
7.4	Versuche zu Kapitel 4.2.1 .....	167
7.5	Versuche zu Kapitel 4.2.2 .....	169
7.6	Versuche zu Kapitel 4.2.3 .....	176
7.7	Versuche zu Kapitel 4.3.1 .....	180
7.8	Versuche zu Kapitel 4.3.2 .....	195
7.9	Versuche zu Kapitel 4.3.3 .....	196
7.10	Versuche zu Kapitel 4.3.4 .....	197
7.11	Versuche zu Kapitel 4.3.5, Darstellung verschiedener Carboxylate .....	200
7.12	Versuche zu Kapitel 4.3.5, Vergleichsreaktionen .....	212
7.13	Versuche zu Kapitel 4.3.6 .....	214

---

7.14	Versuche zu Kapitel 4.3.7 .....	216
7.15	Versuche zu Kapitel 4.3.8 .....	217
7.16	Versuche zu Kapitel 4.3.9 .....	221
7.17	Versuche zu Kapitel 4.3.10 .....	222
7.18	Versuche zu Kapitel 4.4.1 .....	224
7.19	Versuche zu Kapitel 4.4.2 .....	232
7.20	Versuche zu Kapitel 4.6 .....	237
7.21	Versuche zu Kapitel 4.7 .....	245
8	Kristallstrukturdaten .....	249
8.1	2,4-Dinitro-1,1'-biphenyl .....	249
8.2	9-(2,4-Dinitrophenyl)phenanthren .....	254
9	Zusammenfassung .....	261
10	Ausblick .....	269
11	Danksagung .....	273
12	Literaturverzeichnis .....	275

## Abkürzungs- und Akronymverzeichnis

°	Grad
°C	Grad Celsius
Å	Ångström
AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
Abb.	Abbildung
<i>abs.</i>	<i>absolut</i>
AcOH	Essigsäure
Ac <sub>2</sub> O	Essigsäureanhydrid
AIBN	2,2'-Azobis(2-methylpropionitril)
<i>a</i> NHC	abnormales <i>N</i> -heterocyclisches Carben
APCI	atmospheric pressure chemical ionization (Chemische Ionisation bei Atmosphärendruck)
AO	Atomorbital
äq	Äquivalent
Ar	Arylrest
ATR	attenuated total reflection (abgeschwächte Totalreflexion)
ber.	berechnet
bspw.	beispielsweise
BuLi	Butyllithium
br. s	breites Singulett
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
Carbox.	Lithium- <i>N</i> -phenylsydnon-4-carboxylat
C-C	Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung
CCMB	Cross-conjugated <i>N</i> -heterocyclic mesomeric betaine (kreuzkonjugiertes <i>N</i> -heterocyclisches mesomeres Betain)
C-H-	Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung
CI	chemische Ionisation
CMB	conjugated <i>N</i> -heterocyclic mesomeric betaine (konjugiertes <i>N</i> -heterocyclisches mesomeres Betain)
C-N-	Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung
COSY	homonucleare Korrelationsspektroskopie



---

CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid
CV	Cyclovoltammetrie
d	Dublett
δ	chemische Verschiebung
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DEPT	distortionless enhancement by polarization transfer
DFT	density functional theory (Dichtefunktionaltheorie)
d. h.	das heißt
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DPEPhos	Bis[(2-diphenylphosphin)phenyl]ether
d. Th.	Ausbeute in Bezug auf die Theorie
EE	Essigsäureethylester
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	Elektronensprühionisation
<i>et al.</i>	<i>et alii, et aliae</i> (und andere)
etc.	<i>et cetera</i> (und so weiter)
eV	Elektronenvolt
FT	Fourier-Transformation
g	Gramm
gef.	gefunden
ggf.	gegebenenfalls
h	Stunde
η <sub>2</sub>	Haptizität; an das Zentralatom sind in diesem Fall Liganden gebunden
H/D	Wasserstoff/Deuterium
Hg <sup>0</sup>	elementares/metallisches Quecksilber
HMBC	heteronuclear multiple bond correlation
HOMO	highest occupied molecular orbital (höchstes besetztes Molekülorbital)
HR-MS	high resolution mass spectrometry (hochaufgelöste Massenspektrometrie)
HSQC	heteronuclear single quantum coherence
Hz	Hertz
I-Effekt	induktiver Effekt

<i>i</i>	isomeres Alkan
IR	Infrarot
<i>ip</i>	<i>in plane</i> (in der Ebene)
<i>J</i>	Kopplungskonstante [Hz]
kcal	Kalorie
konz.	konzentriert
KBr	Kaliumbromid
KW	Kohlenwasserstoffe
$\lambda$	Wellenlänge
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
<i>m</i>	<i>meta</i>
M	Molekülionpeak im Massenspektrum
m	Multiplett
MHz	Megahertz
MIDA	<i>N</i> -Methyliminodiessigsäure
min	mindestens
Min.	Minute
MO	Molekülorbital
mol	Stoffmenge
Mp.	melting point (Schmelzpunkt)
MS	Massenspektrometrie
$\nu$	Wellenzahl
<i>n</i>	normales Alkan
<i>N</i>	verknüpft über ein Stickstoffatom
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Natriumcarbonat
NaOAc	Natriumacetat
Naph	Naphthalin
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
NIS	<i>N</i> -Iodsuccinimid
<i>n</i> NHC	normales <i>N</i> -heterocyclisches Carben
NMR	nuclear-magnetic-resonance (kernmagnetische Resonanz)

---

<i>o</i>	<i>ortho</i>
<i>oop</i>	<i>out of plane</i> (aus der Ebene)
<i>p</i>	<i>para</i>
PE	Petrolether
$\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	Dichlorbis(triphenylphosphin)palladium(II)
$\text{Pd}(\text{dba})_2$	Bis(dibenzylidenacetone)palladium(0)
$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)
$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	Palladium(II)acetat
Ph	Phenyl
Phen	Phenanthren
pH	negativer dekadischer Logarithmus der Protonenkonzentration
ppm	parts per million
R	organischer Rest
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
S:N	Signal to Noise (Signal zu Rauschen)
s. o.	siehe oben
sog.	so genannt
SPhos	2-Dicyclohexylphosphin-2',6'-dimethoxybiphenyl
Tab.	Tabelle
T	Triplett
<i>t</i>	tertiäres Alkan
TCHP	Tricyclohexylphosphan
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
TRFA	Totalreflexionsröntgenfluoreszenzanalyse
u. a.	unter anderem
UV	Ultraviolett
verd.	verdünnt
z. B.	zum Beispiel
Zers.	Zersetzung
z. T.	zum Teil

## 1 Einleitung

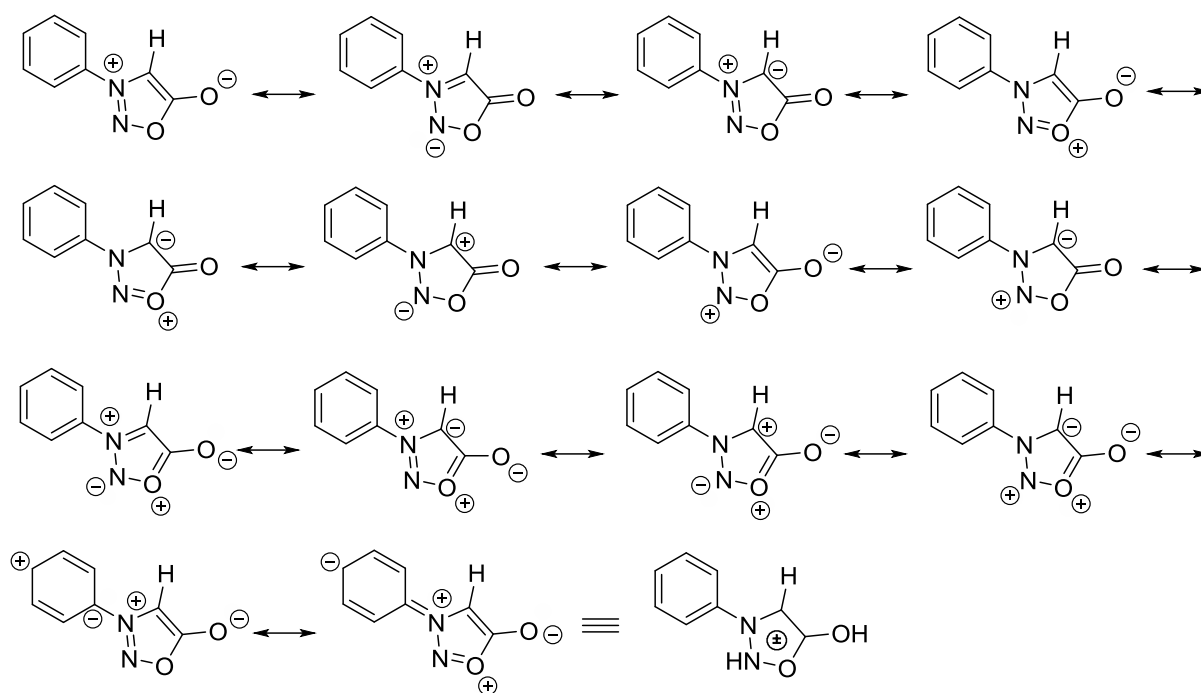
Angesichts der begrenzten Aufnahmekapazität der Erde an Schadstoffen, der begrenzten Menge an natürlichen Ressourcen und der globalen Erwärmung hat sich das Bewusstsein im Verhalten mit der Umwelt verändert. Häufig werden in den Medien oder der Industrie Begrifflichkeiten wie „Nachhaltigkeit“ verwendet. Auch in der wissenschaftlichen Literatur sind Begriffe wie „grün“ oder „nachhaltig“ zu finden und sind heute in der Terminologie mehrerer Forschungsgebiete allgegenwärtig.<sup>[1]</sup> Zu den wesentlichen Zielen gehören dabei neben der Verwendung nachwachsender Rohstoffe vor allem die Entwicklung verbesserter katalytischer Verfahren, Minimierung der Toxizität, Energieeffizienz und alternative Lösungsmittel.<sup>[2]</sup> Je mehr der Prinzipien der sog. „Grünen Chemie“ in einer Reaktion umgesetzt werden können, desto näher rückt das Ziel der Realisierung einer idealen Synthese. Eine ideale Synthese beinhaltet u. a. hohe Ausbeuten, eine gute Atomeffizienz und einen möglichst geringen Energieaufwand.<sup>[3]</sup> Eine Möglichkeit, die ideale Synthese unter den Aspekten der „Grünen Chemie“ zu realisieren, stellt die Katalyse dar. Die Katalyse ist eine der wichtigsten zukunftsweisenden Technologien für nachhaltige chemische Prozesse.<sup>[4]</sup> Durch einen Katalysator sind Reaktionen steuerbar. Beim Einsatz eines Katalysators kann bspw. die Ausbeute ressourcenschonend erhöht werden. Zusätzlich kann die Selektivität gesteigert werden, so dass weniger Nebenprodukte entstehen und der Energieeinsatz gesenkt werden kann.<sup>[5]</sup> Der größte Teil der industriellen Reaktionen beruht auf dem Prinzip der Katalyse. Aufgeteilt sind die Katalysereaktionen in heterogene Katalyse, homogene Katalyse und Biokatalyse, wobei die heterogene Katalyse den bisher größten Anwendungsbereich hat.<sup>[5]</sup> Der Mechanismus der heterogenen Katalyse ist oft nicht vollständig aufgeklärt, wobei der Grund dafür in der Beschaffenheit des Katalysators liegt. Bei einem heterogenen Katalysator handelt es sich meist um feste Metalle oder Metalloxide.<sup>[6]</sup> In diesen Reaktionen liegen verschiedene Phasen vor und der „aktive Zustand“ des Katalysators bildet sich *in situ* aus. Die aktiven Zentren sind dann nicht nur auf eine Spezies in der Reaktion fokussiert, sondern auch auf die Reaktanden und Intermediate.<sup>[7]</sup> Als Katalysatoren können verschiedene Substanzen eingesetzt werden, zum einen Reinsubstanzen, wie Palladium bei Hydrierungen, und zum anderen Mischkatalysatoren, wie Vanadiumpentoxid auf einem Träger beim Doppelkontaktverfahren.<sup>[6]</sup> Um die Aktivität dieser Katalysatoren zu erhöhen, können diese chemisch modifiziert werden. Die Metalle können mittels organischer Liganden komplexiert werden, um dadurch die Elektronendichte am Metall zu erhöhen. Dabei kann bspw. Triphenylphosphin als



Iminen und Carbonsäurechloriden können Phosphamünchnone erhalten werden, welche nach ihrer Entdeckung in Montréalone **4** umbenannt wurden.<sup>[14,15]</sup>

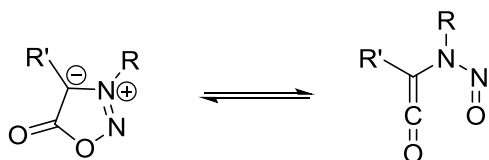
### 1.1.1 Sydnone

Wie in Kapitel 1.1 angesprochen, geht die Entdeckung der Sydnone auf EARL und MACKNEY zurück.<sup>[10,11]</sup> Ihre dipolare Struktur konnte aus Mangel an Analysemöglichkeiten erst Jahre nach ihrer Entdeckung aufgeklärt werden.<sup>[11]</sup> Aus diesem Grund wurde zuerst der Trivialname „Sydnon“ für diese Verbindungsklasse gewählt, da diese in Sydney gefunden wurden. Als die dipolare Struktur aufgeklärt werden konnte, wurde auch bekannt, dass es sich bei den Sydnonen um ein konjugiertes *N*-heterocyclisches mesomeres Betain (CMB) handelt.<sup>[16-18]</sup> In Schema 1 sind einige der mesomeren Grenzstrukturen des Sydnons am Beispiel von *N*-Phenylsydnon (**1**) dargestellt. Die Ladungsseparationen, die in den mesomeren Grenzstrukturen zu erkennen sind, liegen der Oktettregel zu Grunde. Weder die Kohlenstoff-, noch die Sauerstoff- oder die Stickstoffatome können mehr als acht Bindungselektronen besitzen. Daher lassen sich Sydnone nur über di- und tetrapolare Resonanzstrukturen beschreiben. Um dieses zu vereinfachen, kann die letzte Verbindung als allgemeine Molekülstruktur verwendet werden.



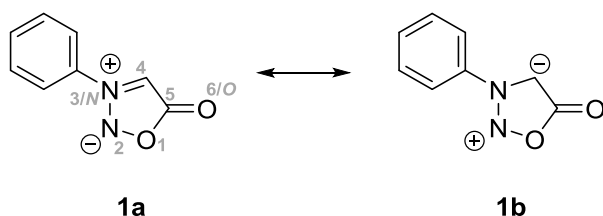
**Schema 1:** Resonanzstrukturen des *N*-Phenylsydnons (**1**).

Eine Kristallstrukturanalyse zeigte zudem, dass das Valenztautomer (Schema 2) ebenfalls in Diskussionen zu den strukturellen Eigenschaften der Sydnone und Sydnonimine mit einbezogen werden muss.<sup>[19]</sup>



**Schema 2:** Sydnone als Fünfring und als Valenztautomer.

Zur Beschreibung der Sydnone werden die Strukturen **1a** und **1b** wie in Schema 3 dargestellt, verwendet. Meist wird auf **1a** zurückgegriffen, da diese die Bindungscharakteristika am besten wieder gibt.



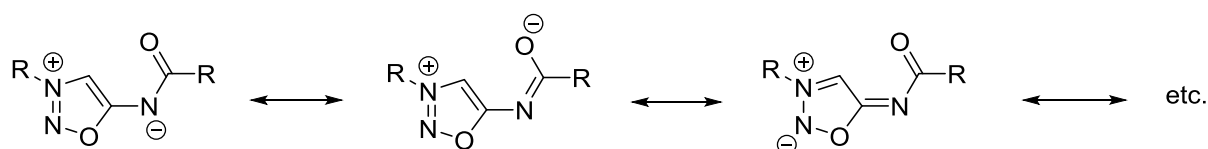
**Schema 3:** Verwendete Strukturen **1a** und **1b** zur Beschreibung von Sydnonen.

Sydnone sind kristalline Verbindungen, die je nach Substitutionsmuster hydrolyseempfindlich sein können. Insbesondere in basischen Medien spaltet sich der Sydnonring schnell auf. Die Ringöffnung kann ebenfalls durch katalytische Reduktion oder oxidativ, durch Reaktionen mit Salpetersäure oder anderen Oxidationsmitteln, induziert werden. Auch thermochemisch oder photoinduziert kann der Ring geöffnet werden.<sup>[20]</sup> Um das Sydnone zu modifizieren kann an der C4-Position über elektrophile Substitution oder nach Metallierung ein Substituent eingefügt werden.<sup>[21]</sup> Sydnone stellen interessante Edukte für Heterocyclensynthesen dar, wie bspw. für die Synthese von Pyrazolen oder Indazolen.<sup>[22-23]</sup> Außerdem besitzen Sydnone strukturelle Eigenschaften, die ebenso, wie ihre biologische Aktivität, für die Pharmakologie von großem Interesse sind. Ihr abgestufter aromatischer Charakter und die unterschiedliche Elektronendichte rund um den Ring sind dabei entscheidend. Sie werden häufig in der Krebsforschung als *in vitro* Antitumor-medikament verwendet.<sup>[25-27]</sup> 2-Methylphenylsydnonderivate werden bei Brustkrebs (MDA-MB-231) und bei Prostatakrebs (PC3) eingesetzt.<sup>[25,28]</sup> Sydnone können zudem antibakteriell, antifugal, antiproliferativ und antiinflammatorisch

wirken.<sup>[29]</sup> Aktuell wird untersucht, ob Sydnone als Anti-HIV-Medikament angewendet werden können.<sup>[30]</sup>

### 1.1.2 Sydnonimine

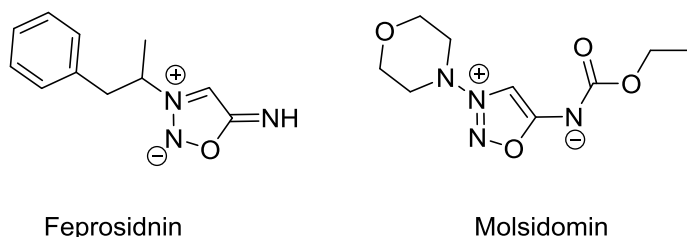
Die Entdeckung der Sydnonimine im Jahr 1957 geht unabhängig voneinander auf zwei Forschungsgruppen aus Japan<sup>[31]</sup> und Großbritannien<sup>[32]</sup> zurück. WALKER *et al.* synthetisierten diese Verbindung durch Umsetzung von *N*-Methyl-*N*-nitroso- $\alpha$ -aminonitrilen mit Salpetersäure.<sup>[32]</sup> Auch bei Sydnoniminen handelt es sich um CMBs, die sich nur durch ihre mesomeren Grenzstrukturen beschreiben lassen. In Schema 4 sind die wichtigsten mesomeren Grenzstrukturen der Sydnonimine dargestellt.



**Schema 4:** Einige mesomere Grenzstrukturen der Sydnonimine.

Bei der Zugabe von verdünnten Säuren zu Sydnoniminen bildet sich nicht das entsprechende Sydnon, obgleich sich auf diese Weise Imine leicht in Ketone überführen lassen.<sup>[24]</sup> Sydnonimine spalten unter Einfluss von starken Basen oder Säuren die Acylreste ab, nach der anschließenden Ringöffnung bildet sich das entsprechende *N*-Nitrosoaminoacetonitril.<sup>[12,33]</sup> Die Sydnonimine stellen ebenfalls interessante Edukte für Heterocyclensynthesen dar.<sup>[24,34-36]</sup> Auch Metallkomplexe lassen sich mit Sydnoniminen darstellen, KALININ *et al.* stellten zuerst 4-Diphenylphosphin-sydnonimine her und setzten diese dann mit Palladium(II)-Verbindungen um. Bei den entstandenen Sydnoniminkomplexen koordiniert das Palladium zwischen dem Phosphor und dem exocyclischen *N*6-Stickstoffatom des Sydnonimins.<sup>[35,37]</sup> Sydnonimine besitzen strukturelle Eigenschaften, die ebenso, wie ihre biologische Aktivität, für die Pharmakologie von großem Interesse sind. Ihren aromatischer Charakter und die unterschiedliche Elektronendichte um den heterocyclischen Ring sind dabei entscheidend. 1970 wurden wegen der stimulierenden Wirkung einiger Sydnonimine in Russland Derivate wie das Feprosidnin (Abb. 3) entwickelt, welches als Betäubungsmittel eingestuft ist.<sup>[38]</sup> Molsidomin, ein weiteres Derivat, ist ein gängiges Herzmedikament, welches zur Gefäßerweiterung eingesetzt werden kann.<sup>[36,39]</sup>





**Abbildung 3:** Strukturformeln von Feprosidnin und Molsidomin.

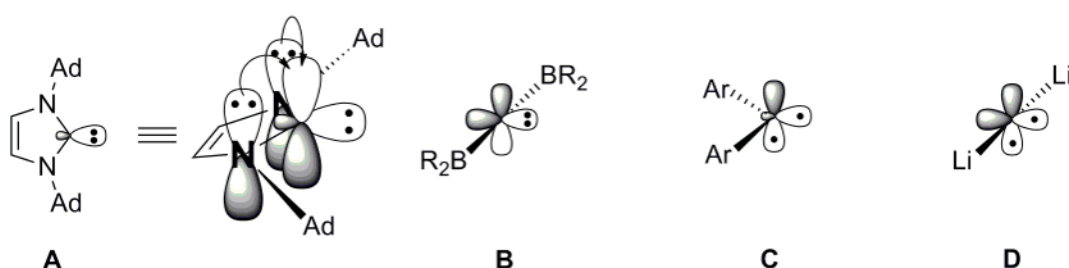
### 1.1.3 Münchnone

Die erste Synthese einer Münchnonverbindung gelang 1958 LAWSON *et al.* durch eine Cyclohydrierung von 2-Pyridon-*N*-essigsäure in Essigsäureanhydrid.<sup>[40]</sup> Auf der Suche nach neuen 1,3-Dipolen stellten HUISGEN *et al.* 1962 fest, dass Alkine mit der Sydnonverbindung, 1,2,3-Oxadiazolium-5-olat<sup>[10,41]</sup>, in Cycloadditionen zu Pyrazolen reagieren.<sup>[13]</sup> Auf dieser Erkenntnis aufbauend stellten sie das Oxazolium-5-olat mittels Kondensation von *N*-Benzoyl-*N*-methylphenylglycin her. Das Oxazolium-5-olat (Münchnon) enthält eine Azomethineinheit, die Reaktivität dieser Einheit, sowie die chemischen Eigenschaften und die Anwendbarkeit wurden von HUISGEN *et al.* weiter untersucht.<sup>[42]</sup> Münchnone lassen sich auch, wie die Sydnone und Sydnonimine, nur über ihre mesomeren Grenzstrukturen beschreiben. Einige substituierte Münchnone sind unter Normalbedingungen (25 °C/1013 mbar) leicht zu isolieren und stabil, der Großteil dieser Verbindungsklasse ist jedoch instabil. Münchnone finden vor allem Anwendung in der Synthese von funktionalisierten Heterocyclen<sup>[43]</sup>, wie bei der Synthese von Pyrrolen<sup>[44]</sup>. ARNDTSEN *et al.* entwickelten 2007 eine Synthese zu Phosphamünchnonen, den sog. Montréalonen. Für diese Reaktion werden Phosphor(III)-Verbindungen mit Iminen und Carbonsäurechloriden umgesetzt.<sup>[14,15]</sup> In den letzten Jahren haben sich weitere Anwendungsbereiche ergeben, wie SHI *et al.* mit den von ihnen publizierten Epiminoanthracenderivaten zeigten.<sup>[27]</sup> Zusätzlich dazu bieten die Münchnone einen guten Zugang zu Produkten mit stereogenen Zentren<sup>[45]</sup>, die auch in enantioselektiven Katalysereaktionen als Liganden<sup>[46]</sup> eingesetzt werden können.

## 1.2 Carbene und *N*-heterocyclische Carbene (NHC)

Verbindungen mit einem divalenten Kohlenstoffatom, welche ein Elektronensextett besitzen, werden als Carbene bezeichnet. 1835 wurden die Carbene das erste Mal von DUMAS *et al.* postuliert.<sup>[47]</sup> Einige Zeit später wurden NHCs gesucht und von WANZLICK<sup>[48]</sup>, ÖFELE<sup>[49]</sup> und BRESLOW<sup>[50]</sup> als Dimere bzw. Intermediate beschrieben. Auch wenn es für WANZLICK zu der

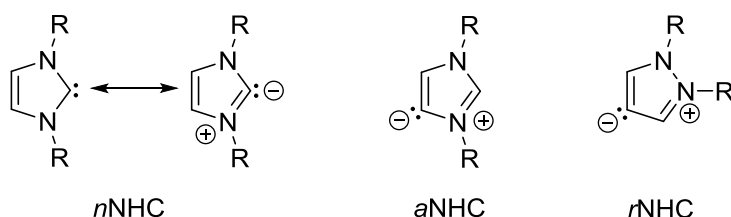
Zeit noch nicht möglich war, Carbene zu isolieren, so hat er durch seine Beobachtungen feste Grundlagen für die nachfolgende Carbenchemie entwickelt. 1957 hat BRESLOW durch einen Deuteriumaustausch an 2,3,4-Trimethylthiazoliumbromid die Existenz stabiler nucleophiler Carbene vorausgesagt.<sup>[51]</sup> Seit einigen Jahren steigt das Interesse an NHCs, welches hauptsächlich auf Arbeiten von ARDUENGO *et al.* fußt. Sie isolierten das erste stabile NHC in kristalliner Form im Jahr 1991. Dieses gelang durch Deprotonierung von 1,3-Diadamantyl-imidazoliumchlorid mit Natriumhydrid.<sup>[52]</sup> In den Atomorbitalen (AOs) ist der Grund für die Stabilität des Carbens zu finden. Die Stickstoffatome können Elektronen in das leere  $p_z$ -AO des Carbenkohlenstoffs schieben und so stabilisierend wirken.<sup>[53,54]</sup> Carbene können im Allgemeinen in zwei Klassen unterteilt werden, welche ihre Spinmultiplizitäten berücksichtigen. Bei den Klassen handelt es sich um die Klasse der Singulettcarbene (Abb. 4, A & B) und die der Triplettcarbene, wie bspw. Methylencarbene (Abb. 4, C & D). Bei der Betrachtung dieser beiden Klassen können sowohl gewinkelte, als auch lineare Strukturen vorliegen. Welche Struktur vorliegt, ist von den entsprechenden Substituenten abhängig.



**Abbildung 4:** Unterschiedliche Carbentypen; Singulettcarbene (A+B) und Triplettcarbene (C+D). Dabei handelt es sich bei A um ein Arduengocarbon. Ad = Adamantylrest, Ar = 2,4,6-Dibromphenylrest, R = organischer Rest.

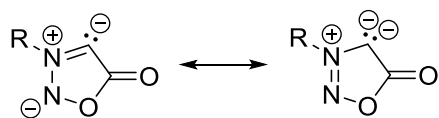
Im Singulettcarben sind beide Elektronen gepaart und das gezeigte Carbenkohlenstoffatom besitzt eine  $sp^2$ -Geometrie. Das  $p_z$ -AO bleibt dabei unbesetzt. Das Singulettcarben ist demnach ambiphil, es verfügt über ein nucleophiles und elektrophiles Zentrum.<sup>[55]</sup> Die gepaarten Elektronen im  $sp^2$ -Orbital befinden sich näher am Kern als die Bindungselektronenpaare. Daher ist die Abstoßung zwischen dem freien Elektronenpaar und den Bindungselektronen größer als zwischen den Bindungselektronen. Der Winkel beträgt etwa  $102^\circ$  und nicht wie bei einer  $sp^2$ -Hybridisierung zu erwarten,  $120^\circ$ .<sup>[54]</sup> Die Größe des Winkels ist abhängig von der Elektronendichte am Carbenkohlenstoffatom.<sup>[56,57]</sup> Die Geometrie des  $sp^2$ -AOs ist abhängig vom Bindungswinkel und kann die elektronische Umgebung des Carbenkohlenstoffatoms beeinflussen. Im Triplettcarben befinden sich beide Elektronen in zwei verschiedenen p-Orbitalen. Sie sind ungepaart, wodurch sich dieses Carben wie ein Diradikal verhält. Beim Triplettcarben gehen beide Bindungselektronenpaare auf maximale Distanz zueinander,

wodurch die  $sp$ -Hybridisierung und ein Bindungswinkel von  $180^\circ$  resultiert. Es handelt sich dabei jedoch um ein idealisiertes Triplett, welches durch sterisch anspruchsvolle Gruppen und delokalisierte Elektronen ebenfalls realisierbar ist, aber nicht der Regel entspricht.<sup>[58]</sup> Aufgrund der sekundären Orbitalwechselwirkungen stehen sich die Substituenten der Triplettcarbene bei einem Winkel von etwa  $134^\circ$  gegenüber.<sup>[54]</sup> Sind Substituenten mit stark positiven induktiven Effekten am Carbenkohlenstoff gebunden, liegt ein lineares Carben vor.<sup>[59]</sup> Mittlerweile existiert eine große Vielzahl an NHCs, die nach Ringgröße und Ringsystem eingruppiert sind.<sup>[60]</sup> Dabei bilden die offenkettigen NHCs die kleinste Gruppe solcher Verbindungen, gefolgt von den drei- bzw. viergliedrigen NHCs, welche noch nicht vollständig untersucht sind.<sup>[58,59,61]</sup> Die größte Gruppe der NHCs bilden die fünfgliedrigen Ringsysteme, die ein sehr breites Anwendungsspektrum haben. Sie werden u. a. als Arzneimittel<sup>[62,63]</sup> oder in der Katalyse<sup>[62,64]</sup> eingesetzt. Die in dieser Arbeit untersuchten Sydnoncarbene sind der Gruppe der fünfgliedrigen Ringsysteme zuzuordnen. In dieser Gruppe werden die NHCs noch feiner unterteilt (s. Abb. 5): normale NHC ( $n$ NHC), abnormale NHC ( $a$ NHC) und entfernte bzw. remote NHC ( $r$ NHC).



**Abbildung 5:** Normale NHC ( $n$ NHC), abnormale NHC ( $a$ NHC) und entfernte bzw. remote NHC ( $r$ NHC).

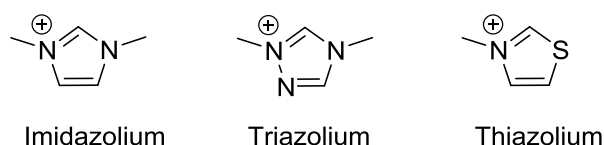
Bei deprotonierten Sydnonen liegt ein anionisches Molekül vor, welches separierte Ladungen besitzt. Das Carbenkohlenstoff ist in direkter Nachbarschaft zu einem Stickstoffatom, so dass eine Schreibweise ohne getrennte Ladung nicht möglich ist (Schema 5).



**Schema 5:** Deprotoniertes Sydnon.

Größere Ringsysteme, wie Sechs-<sup>[65,66]</sup>, Sieben-<sup>[65,67]</sup> oder Achtringe<sup>[68]</sup>, existieren, sind allerdings, wie die oben genannten Kleinringe, noch nicht vollständig untersucht. NHCs finden, wie schon erwähnt, u. a. als Organokatalysatoren Verwendung. Diese Reaktionen sind sowohl für die Synthesen der modernen Chemie<sup>[50,69,70]</sup> als auch für die Biochemie, bspw. bei

Reaktionen des Vitamin B1<sup>[71]</sup>, von großem Interesse. Ein entscheidender Schritt bei der Organokatalyse ist die Bildung einer kovalenten Bindung zwischen dem NHC und dem Edukt, wodurch der Katalysecyclus beginnt. NHCs werden dabei nicht als freie Katalysatoren, sondern als protoniertes Azoliumsalz mit einer Base zu der Reaktion, hinzugefügt.<sup>[50,69]</sup> Beim allgemein angenommenen Reaktionsmechanismus wird das eingesetzte Azoliumsalz durch die Base am Ring deprotoniert, was eine gewisse Konzentration an freiem Carben zur Folge hat, welches mit dem Edukt reagieren kann.<sup>[50,72]</sup> Intermediate dieses Mechanismus‘ und H/D-Austauschexperimente lassen auf eine gewisse Beweglichkeit des Protons am Ring schließen, geben jedoch lediglich indirekte Hinweise auf die Existenz eines Carbens.<sup>[73]</sup> Da Carbene eine hohe Basizität aufweisen ( $pK_s > 20$ <sup>[74]</sup>), ist es unwahrscheinlich, dass die angenommene Deprotonierung zum Carben stattfindet. Zudem können NHC-katalysierte Reaktionen auch im Sauren stattfinden, was diese Widersprüche bestärkt.<sup>[75]</sup> Langlebige Carbene weisen viel größere substituierte Seitengruppen auf als die NHCs, die in Organokatalysereaktionen eingesetzt werden.<sup>[9]</sup> Das lässt die Vermutung zu, dass sich die entsprechenden Carbene bei der Deprotonierung zersetzen.



**Abbildung 6:** Von GEHRKE und HOLLÓCZKI untersuchte Katalysatoren.<sup>[76]</sup>

GEHRKE und HOLLÓCZKI untersuchten den oben genannten Widerspruch und verwendeten für ihre theoretischen Untersuchungen verschiedene Azoliumsalze (Abb. 6).<sup>[76]</sup> Sie berechneten verschiedene Mechanismen, unter der Annahme bzw. des Einsatzes von Azoliumsalzen, Triethylamin als Base und verschiedener Aldehyde als Substrate. Dabei fanden sie heraus, dass der angenommene Mechanismus, der über die Carbenbildung verläuft, sehr hohe Energien (35-51 kcal/mol) benötigt. Die Reaktionen brauchen demnach hohe Reaktionstemperaturen, was experimentell nicht bestätigt werden konnte. Daher ist es sehr wahrscheinlich, dass im Katalysecyclus kein freies Carben entsteht. Studien im Bezug auf die äußeren Einflüsse, wie vom Lösungsmittel, der Base, der Substrate und der Katalysatoren und ihrer sterischen Effekte, sollen weitere Einblicke in den neu entwickelten Reaktionsmechanismus liefern.

### 1.3 Mesoionen

Wie in Kapitel 1.1 erwähnt, können Sydnone auch der Gruppe der heterocyclischen konjugierten mesomeren Betaine (HMB) zugeordnet werden.<sup>[16,17]</sup> Die Geschichte der im Labor synthetisierten mesomeren Betaine beginnt im Jahr 1882, als FISCHER *et al.* eine Reihe von Reaktionsprodukten publizierten, die sie durch Umsetzung von Phenylhydrazin und Schwefelkohlenstoff erhalten haben.<sup>[77]</sup> Zu dieser Zeit gab es keine Möglichkeit die dipolare Struktur der Verbindung aufzuklären und damit die Existenz einer neuen Verbindungsklasse nachzuweisen. 1935 entdeckten EARL und MACKENEY die Sydnone, deren Struktur erst im Jahre 1949 aufgeklärt werden konnte.<sup>[10,11]</sup> Durch fortgeschrittene Erkenntnisse, vor allem in der Naturstoffchemie, konnte festgestellt werden, dass es sich bei vielen alkaloiden Naturstoffen um mesomere Betaine handelt. Bedingt durch diese Neuerungen, musste eine einheitliche Eingruppierung entwickelt werden. OLLIS, STANFORTH und RAMSDEN entwickelten dazu 1985 eine Klassifizierung, welche die mesomeren Betaine in vier Klassen unterteilt,<sup>[78]</sup> die in Abbildung 7 dargestellt sind. Die vier Klassen haben wiederum jeweils Isokonjugationsbeziehungen zu ungeradzahligen alternierenden Kohlenwasserstoffanionen, ungeradzahligen nichtalternierenden Kohlenwasserstoffanionen, geradzahligen alternierenden Kohlenwasserstoffdianionen und geradzahligen nichtalternierenden Kohlenwasserstoffdianionen. Aus diesem Grund kann von den 16 Klassen der heterocyclischen mesomeren Betainen gesprochen werden.<sup>[78]</sup>

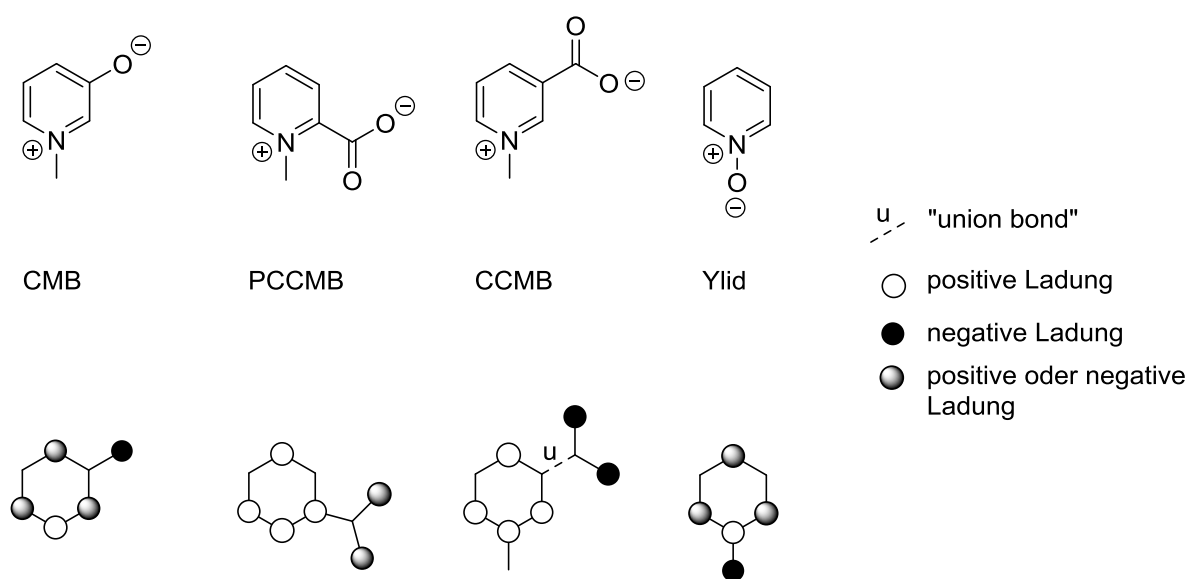


Abbildung 7: Verschiedene Klassen der HMBs.<sup>[79]</sup>

Bei den konjugierten heterocyclischen mesomeren Betainen (CMB) ist eine Ladungsseparation in den Resonanzstrukturen möglich. Die Ladungen können sowohl über den Ring, als auch über die exocyclische Gruppe delokalisiert sein. Die negative Ladung ist nicht auf die exocyclische Gruppe beschränkt, sie kann sich auch im Ring nahe der positiven Ladung befinden.<sup>[78]</sup> Im Gegensatz dazu herrscht in einem kreuzkonjugierten heterocyclischen mesomeren Betain (CCMB) eine strikte Ladungstrennung in den Resonanzstrukturen. Die negative Ladung ist, wie die positive, auf einen separaten Teil des Moleküls beschränkt. Sie sind über eine sogenannte „union bond“ miteinander verbunden.<sup>[78]</sup> Über pseudokreuzkonjugierte heterocyclischen mesomere Betaine (PCCMB) ist bisher nur wenig bekannt, sie wurden von KUEHNLING *et al.* genauer untersucht.<sup>[80]</sup> Die PCCMBs haben auch eine „union bond“, die einen rein kationischen Teil von einem Teil im Molekül abtrennt, der einerseits anionisch und andererseits kationisch aufgebaut sein kann. Im Gegensatz zu den CCMB weisen PCCMB ein 1,3-dipolares 2-Oxyallyl-Kation in der Molekülstruktur auf.<sup>[81]</sup> Die Gruppen unterscheiden sich signifikant im Reaktionsverhalten. Wird eine Decarboxylierung von CMB- oder CCMB-Carboxylaten durchgeführt, so geschieht das nur unter Zersetzung des ganzen Moleküls. Bei PCCMB-Carboxylaten kann CO<sub>2</sub> schon bei geringen Temperaturen abgespalten werden. Dabei kann mittels thermischer IR-Spektroskopie bzw. KBr-Presslingen beobachtet werden, wie das CO<sub>2</sub> aus der Verbindung getrennt wird und dadurch das entsprechende Carben entsteht.<sup>[82,83]</sup> 2013 überarbeiteten RAMSDEN *et al.* diese Einteilung und ordneten die Betaine z. T. anderen Klassen zu, da sie durch die DFT-Rechnungen gestützte Konnektivitäts-Matrizen-Analyse herausfanden, dass die bisherige Einteilung nicht passend war.<sup>[84]</sup> Zusätzlich führte RAMSDEN weitere Klassen, wie die semikonjugierten heterocyclischen mesomere Betaine (SCMB) und pseudo-semikonjugierten heterocyclischen mesomeren Betarine (PSCMB) ein. Die Gruppe der heterocyclischen konjugierten *N*-Ylide wurden den fünf neuen Klassen zugeteilt, sie wurden durch CMBs und CCMBs beschrieben.<sup>[84,85]</sup>

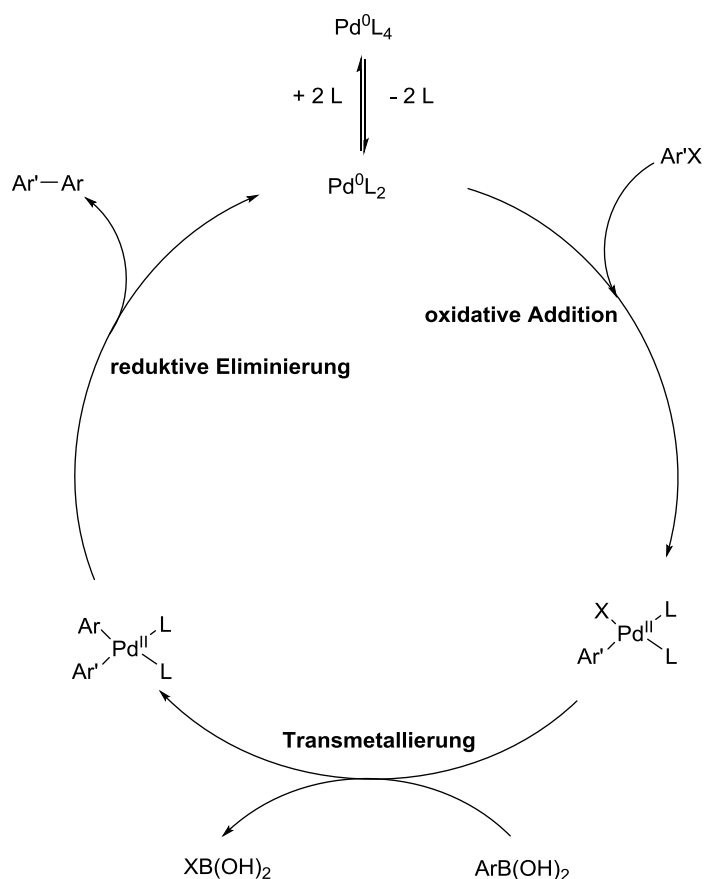
## 1.4 Übergangsmetallkatalysierte Kreuzkupplungsreaktionen

Übergangsmetallkatalysierte Kreuzkupplungsreaktionen von Kohlenstoffnucleophilen mit Kohlenstoffelektrophilen zur Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfung haben sich in den letzten Jahrzehnten zu einem vielseitigen und erfolgreichen synthetischen Werkzeug für den Aufbau vieler komplexer organischer Moleküle entpuppt.<sup>[86,87]</sup> Der Erfolg solcher Reaktionen liegt an der Möglichkeit, z. T. hochfunktionalisierte Verbindungen selektiv zu verknüpfen. Inzwischen sind zahlreiche Reaktionsvarianten bekannt, wie z. B. die HECK- oder die SUZUKI-MIYAURO-

Reaktion, sodass die Wahl für eine bestimmte Anwendung u. a. von der Verfügbarkeit, der Stabilität und Selektivität der Methode bestimmt wird.<sup>[88]</sup> Sie finden Anwendung in der Naturstoffsynthese<sup>[89]</sup>, bei der Synthese von pharmakologisch aktiven Biarylsystemen<sup>[90,91]</sup> und vielen weiteren Materialien. Aufgrund der weiten Verbreitung dieser Reaktionen wurden stabilisierende Liganden entwickelt, welche eine neue Gestaltung der Katalysatorkomplexe ermöglichten.<sup>[92]</sup> Die neuartigen Katalysatorkomplexe ermöglichten die Herstellung sterisch gehinderter Biaryle und den Austausch von Substituenten an deaktivierten Positionen. Eine der wichtigsten Reaktionen ist dabei die SUZUKI-MIYAURA-Reaktion.<sup>[93,94]</sup> Bei näherer Betrachtung der SUZUKI-MIYAURA-Reaktion fällt auf, dass einige Variablen der Reaktion sehr wichtig sind. Am wichtigsten ist bei dieser Reaktion der Ligand, aber auch die Palladiumquelle, das Lösungsmittel und auch die Temperatur spielen eine große Rolle.<sup>[87,95,96]</sup> Ein besonderes Augenmerk liegt bei den Liganden auf den NHCs. In einer Veröffentlichung von SCHMIDT *et al.* wurde mit Cyclobuten-1,2-bis(imidazolium)salz als Ligand gearbeitet.<sup>[8]</sup> In der vorliegenden Arbeit werden insbesondere Sydnone und Sydnonimine als Liganden eingesetzt. NHCs ermöglichen die Herstellung von Komplexen mit einer Vielzahl an Geometrien. Dieses resultiert aus ihren elektronischen Eigenschaften, was zur Aktivierung der Katalysatorkomplexe führt.

#### 1.4.1 Mechanistischer Vorschlag von SUZUKI und MIYAURA

Die SUZUKI-MIYAURA-Reaktion ist die am weiteste verbreitete Kreuzkupplungsreaktion.<sup>[93,94]</sup> Der Mechanismus der SUZUKI-MIYAURA-Reaktion orientiert sich am Katalysemechanismus der metallorganisch katalysierten Kreuzkupplungen (Schema 6). Nach der *in situ* erfolgten Reduktion des Katalysators von Palladium(II) zu Palladium(0) folgt die oxidative Addition. Das Halogenid bildet mit dem Palladium(0)-Komplex einen Palladium(II)-Komplex. Dabei findet die Stereochemie Beachtung, da dieser Schritt bei Phenylhalogeniden unter Inversion und bei Vinylhalogeniden unter Retention stattfindet.<sup>[97]</sup> Der Palladium(II)-Komplex isomerisiert zu einem *cis*-Komplex, welcher sich in das *trans*-Isomer umwandelt.<sup>[98]</sup> Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser Reaktion ist die oxidative Addition.<sup>[99]</sup> Im nachfolgenden Schritt kommt es zum Austausch des Halogenids durch einen Hydroxidrest oder einen Carbonsäurerest sowie zur Bildung einer Palladium(II)-Spezies. Diese Spezies enthält nun die beiden zu verknüpfenden Reste R und R'. Dieser Retentionsprozess verläuft vermutlich über einen viergliedrigen  $\eta_2$ -verbrückten Übergangszustand.<sup>[96,100]</sup> Bei diesem Schritt handelt es sich um die Transmetallierung.



**Schema 6:** Vereinfachter Katalysezyklus der SUZUKI-MIYAUURA-Reaktion.<sup>[95,96]</sup>

Damit der Schritt der Transmetallierung stattfinden kann, muss ein basisches Milieu vorherrschen. In Abwesenheit einer Base gehen Organoborverbindungen keine Transmetallierung ein, da sie einen hohen kovalenten Charakter aufweisen. Zudem übt die eingesetzte Base eine aktivierende Wirkung auf den Palladiumkomplex aus.<sup>[99]</sup> Im Anschluss an die Transmetallierung erfolgt die reduktive Eliminierung, welche unter Retention abläuft. Bei diesem Schritt bildet sich das Endprodukt und der Katalysator regeneriert sich zum Palladium(0)-Komplex.<sup>[87,90,100]</sup> Für die Transmetallierung und den Reaktionsweg, den die eingesetzten Boronsäuren nehmen, gibt es jedoch mittlerweile verschiedene Ansätze. Der eben beschriebene Weg über die vierfach koordinierte Borspezies, die *in situ* erzeugt wird (Schema 6), ist nur ein Beispiel. Eine andere Annahme zu dem Mechanismus ist, dass ein Ligand am Palladium(II)-katalysatorkomplex gegenüber der Boronsäure wie eine Lewis-Base wirkt, sodass die erforderliche vierfach koordinierte Borspezies nur bei der Assoziation mit Palladium gebildet wird. Zwischen den beiden hier beschriebenen Wegen gibt es über die eingesetzten anorganischen Basen eine Vermittlung. Bedingt durch den Einsatz von wässrigen Medien kann es zu Hydroxy- oder Alkoxyliganden kommen, die den einen oder den anderen Weg bevorzugen.<sup>[101]</sup> Für die SUZUKI-MIYAUURA-Reaktion wird meistens  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  als

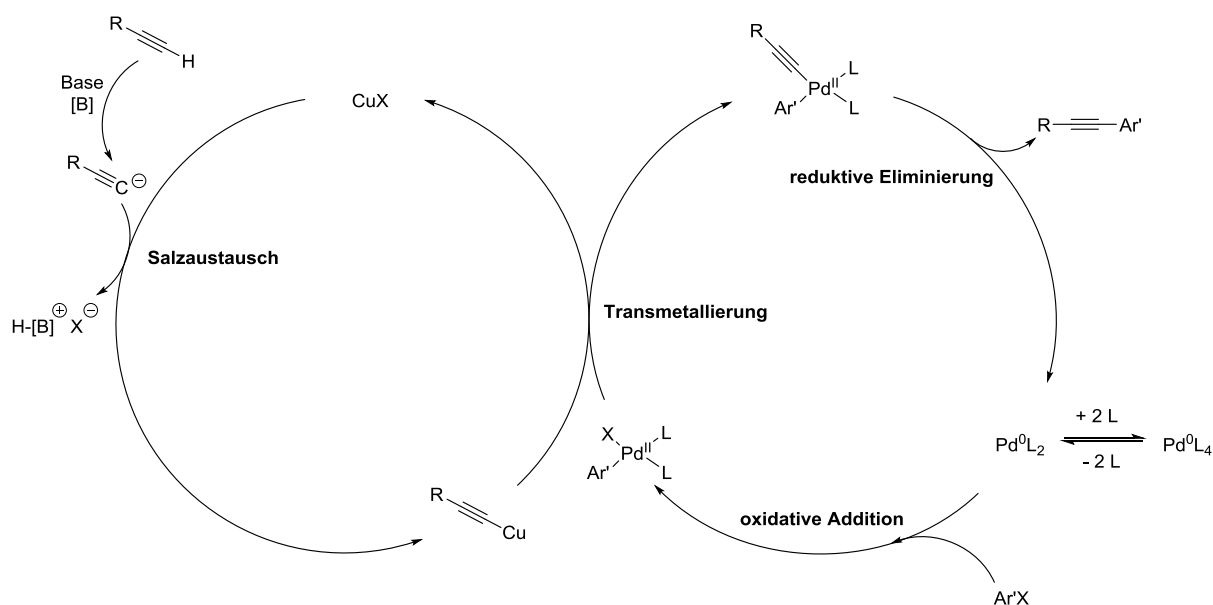


Katalysator verwendet, es ist jedoch ebenfalls möglich, andere Palladiumverbindungen wie Palladium(II)-acetat einzusetzen. Ein Problem der Reaktion besteht in der Rückgewinnung des Katalysators, da dieser zwar als heterogener Katalysator in die Reaktion eingeführt wird, sich jedoch auch im Reaktionsmedium lösen kann und sich dabei z. T. zersetzt. Von YUAN *et al.*<sup>[102]</sup> wurde 2016 ein „Schiff-Basen-Palladium-Komplex“ entwickelt, der als echter heterogener Katalysator in die Reaktion gegeben wird.

Als Lösungsmittel für die SUZUKI-MIYAUURA-Reaktion eignet sich eine Vielzahl von organischen Lösungsmitteln, die jedoch immer an die Art der Reaktanden angepasst werden müssen. Bei der Kupplung handelt es sich jedoch um eine Kreuzkupplung, die auch in biphasischen Systemen durchgeführt werden kann, so dass auch anorganische Lösungsmittel, wie Wasser, dem Reaktionsgemisch zugegeben werden können.<sup>[90,91,103]</sup> Als Organoborverbindung können viele Verbindungen eingesetzt werden. Es handelt sich in den meisten Fällen um Organoboronsäuren. Diese Verbindungen sind leicht zugänglich, weisen zum Großteil eine hohe Stabilität auf und besitzen eine geringe Toxizität.<sup>[98]</sup> Ausgangsmaterialien wie Aryliodide und -bromide sind sehr reaktiv, wohingegen Arylchloride eher unreaktiv sind.<sup>[104]</sup>

#### 1.4.2 Bimetallisch katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen

Die bisher vorgestellte (SUZUKI-MIYAUURA-)Kreuzkupplungsreaktion wird durch ein Metall katalysiert. In dieser Reaktion wird das organometallische Kohlenstoffnucleophil in stöchiometrischer Menge zur Reaktion gegeben. Eine Alternative dazu ist die Erzeugung des Kohlenstoffnucleophils im Verlauf der Umsetzung, dieses ist bei den bimetallisch katalysierten Reaktionen möglich. Ein Beispiel für eine bimetallisch katalysierte Reaktion ist die SONOGASHIRA-HAGIHARA-Reaktion. Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine palladiumkatalysierte Kreuzkupplung zwischen Arylhalogeniden und endständigen Alkinen. Sie stellt eine Weiterentwicklung der STEPHENS-CASTRO-Kupplung dar.<sup>[105]</sup> Bei der Umsetzung wird kein präformiertes Kohlenstoffnucleophil verwendet, stattdessen wird das Kohlenstoffnucleophil *in situ* hergestellt. In dieser Reaktion wird in den meisten Fällen Palladium als Hauptkatalysator verwendet und Kupfer als Cokatalysator in sehr geringen Mengen eingesetzt. Die Katalysezyklen der beiden Metalle sind miteinander verbunden (Schema 7).<sup>[53,54,106]</sup>



**Schema 7:** Katalysezyklus der SONOGASHIRA-HAGIHARA-Kupplungsreaktion.<sup>[53,106]</sup>

Im Kupferzyklus wird der pK<sub>S</sub>-Wert des Alkins durch die Koordination an die Kupfer(I)-Ionen gesenkt. So kann es durch das Triethylamin, welches in der Reaktion als Lösungsmittel und Base dient, deprotoniert und in das Acetylid überführt werden. Das Acetylid reagiert zunächst im kupferseitigen Zyklus in einer Ligandenmetathese mit dem Kupfer(I)-Salz zu einem Kupferacetylid. Auf der Palladiumseite des Zyklus wird aus der stabilen vierfachkoordinierten Palladium(0)-Vorstufe zunächst eine zweifachkoordinierte Palladium(II)-Spezies. An diese wird im folgenden Schritt ein Arylhalogenid oxidativ addiert, wodurch eine neue Palladium(II)-Spezies gebildet wird. Im Transmetallierungsschritt wird das Kupferacetylid übertragen, dabei wird eine Aryl-Alkyl-Palladium(II)-Verbindung geformt und der Kupfer(I)-Halogenidkomplex abgespalten. Aus der Palladiumverbindung wird nun das Reaktionsprodukt freigesetzt und der Palladium(0)-Komplex zurückgewonnen.<sup>[53,106]</sup>

Für diese Kreuzkupplungsreaktion gibt es eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten. Häufig kommt die SONOGASHIRA-HAGIHARA-Reaktion bei der Darstellung von Naturstoffen<sup>[107]</sup>, wie den Benzylisochinolinalkaloiden<sup>[108]</sup> und biologisch aktiven Substanzen, wie Kinaseinhibitoren<sup>[109]</sup>, zum Einsatz. Sie kann aber auch zur Synthese von *N*-heterocyclischen mesomeren Betainen mit Acetylenelementen verwendet werden.<sup>[110]</sup>

## 1.5 Reaktionsoptimierung

Sowohl bei der Optimierung bekannter Reaktionen als auch bei der Entwicklung neuer Synthesen ist die Durchführung von Versuchsreihen die Methode der Wahl. Dabei wird eine

bestimmte Zahl von Experimenten durchgeführt, bei denen die zu untersuchenden Reaktionsparameter variiert werden. Bei der Entwicklung neuer chemischer Reaktionen wird zuerst versucht, das gewünschte Molekül zu erhalten. Erst wenn dieses gebildet wurde, kann mit der Reaktionsoptimierung begonnen werden. Ziel einer solchen Optimierung ist es u. a. eine hohe Ausbeute zu erzielen. Weitere Ziele sind eine möglichst kurze Reaktionszeit bei möglichst geringer Temperatur zu erhalten, was zu einem geringeren Energieverbrauch führt. Des Weiteren sollten toxische Reagenzien möglichst ersetzt werden. Um diese Ziele zu erreichen, müssen die Reaktionsparameter wie physikalische Parameter (bspw. Temperatur) oder chemische Parameter (bspw. eingesetzte Katalysatorsysteme) variiert werden.

## **1.6 Ziel dieser Arbeit**

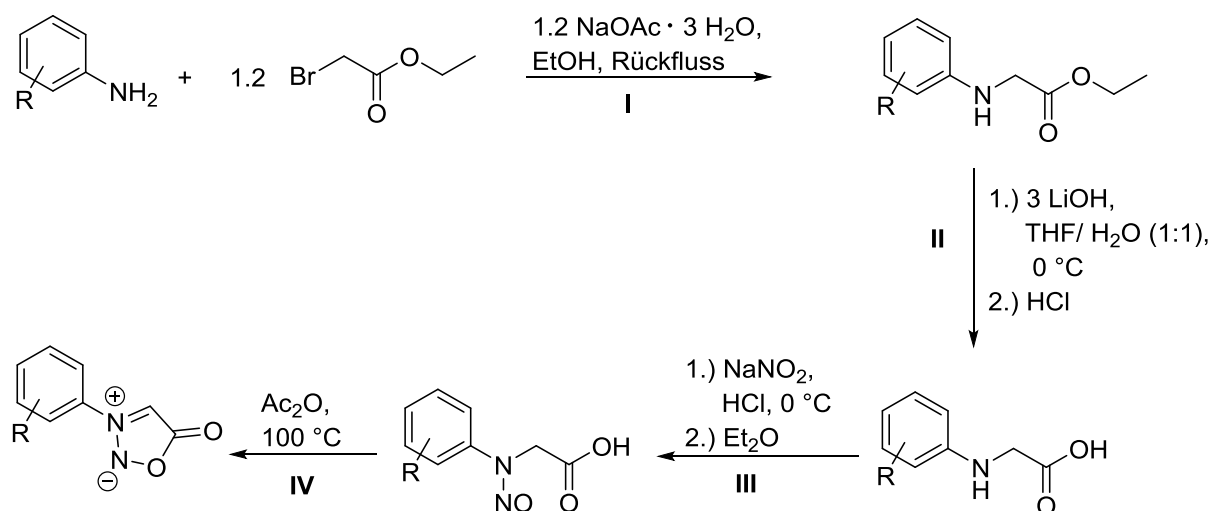
Obwohl Sydnone und Sydnonimine bereits seit mehr als 80 Jahren bekannt sind und ihr Anwendungsbereich, wie in Kapitel 1.1.1 und 1.1.2 beschrieben, sehr vielfältig ist, kommt ihnen in der synthetischen Chemie als Reagenz kaum Bedeutung zu.

Ziel dieser Arbeit ist es daher, einen größeren Rahmen in der Anwendbarkeit von Sydnonen und Sydnoniminen in der organisch-chemischen Synthese abzustecken. Der Fokus sollte dabei auf den entsprechenden Metallkomplexen dieser Verbindungen und auf ihrer Einsetzbarkeit in der Katalyse bspw. bei Kreuzkupplungsreaktionen, wie u.a. der SUZUKI-MIYAUURA-Reaktion, liegen. Dabei soll zusätzlich der Katalysemechanismus, den die eingesetzten Metallkomplexe durchlaufen, weiter untersucht werden.

Darüber hinaus soll untersucht werden, wie sich Sydnon-4-carboxylate in der Katalyse verhalten und welche Eigenschaften diese Verbindungen im Allgemeinen mit sich bringen. Dabei soll festgestellt werden, ob die Sydnon-4-carboxylate einen Einfluss auf den Palladiumkomplex haben und ob sie ein anderes oder ein ähnliches Verhalten aufweisen wie andere Carboxylate. Die Decarboxylierung dieser Verbindungen soll mittels verschiedener spektroskopischer Methoden, wie u. a. NMR- und IR-Spektroskopie, sowie DFT-Rechnungen aufgeklärt werden. Die Sydnon-4-carboxylate sollen zusätzlich auf die Möglichkeit der Carben- oder Anionenbildung damit untersucht werden. Die daraus resultierenden Ergebnisse sollen im Anschluss mit den Ergebnissen aus Messungen anderer Carboxylaten verglichen werden.

## 2 Darstellung von Sydnonen und Sydnonhalogeniden

Die Darstellung der *N*-Arylsydnone folgt mit einigen Modifizierungen der Syntheseroute von EARL und MACKENEY<sup>[10]</sup>, sowie SHI *et al.*<sup>[23]</sup>. Die Halogenierungen der entsprechenden Sydnone orientieren sich an den Veröffentlichungen von KATO<sup>[111]</sup>, PLOUGASTEL<sup>[112]</sup> oder DUMITRAȘCU<sup>[113]</sup>. Die Ausbildung des Sydnonpalladiumkomplexes erfolgt analog der Syntheseroute von KALININ<sup>[114]</sup>. Der Syntheseweg zum Sydnon ist in Schema 8 dargestellt.

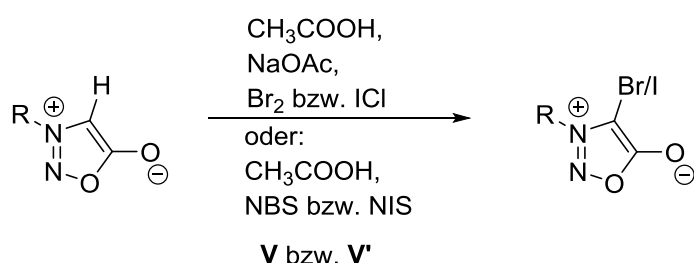


**Schema 8:** Syntheseroute zu Sydnonen aus aromatischen Aminen.

Beim ersten Reaktionsschritt (I), der nucleophilen Substitution am Amin, ist es wichtig darauf zu achten, den Bromessigsäureethylester vorsichtig dazuzugeben und das Reaktionsprodukt aufzuarbeiten, da sich durch doppelt alkylierte Glycinester die Ausbeuten der Folgeschritte stark verringern. Die Verseifung verläuft bei arylischen Aminen über Lithiumhydroxid (II) und bei alkyliischen Aminen mit Natriumhydroxid als Base. Die Nitrosierung läuft am besten mit 13%iger Salzsäure ab, welche zum Aufschlännen des Glycins verwendet wird. Zu der salzsauren Lösung wird sehr vorsichtig eine möglichst konzentrierte Lösung des Natriumnitrits zugetropft. Die Temperatur ist bei der Zugabe konstant bei  $0^\circ\text{C}$  zu halten. Nach 0.5 h bei  $0^\circ\text{C}$  wird Diethylether zugegeben und für weitere 1.5 h bei  $0^\circ\text{C}$  gerührt. Durch den Ether wird das Reaktionsgleichgewicht auf die Produktseite verlagert. Das Produkt der Verseifung und auch das Produkt der Nitrosierung müssen nicht notwendigerweise aufgereinigt werden und können nach dem jeweiligen Trocknen zum Sydnon umgesetzt werden. Das Sydnon wird aus Ethanol umkristallisiert, da auch hier die Folgereaktionen, wie die Bromierung oder die Ligandenaustauschreaktion, durch Verunreinigungen stark beeinträchtigt werden können. Die Darstellung von den *N*-Alkylsydnonen folgt mit einigen Modifizierungen der Syntheseroute

von KIER und DHAWAN<sup>[115]</sup>. Im Wesentlichen unterscheiden sich die Syntheserouten der *N*-Aryl- bzw. *N*-Alkylsydnone im ersten Schritt. Dabei wird bei der Synthese der *N*-Alkylsydnone mit einem großen Überschuss des Amins in *abs.* Diethylether gearbeitet. Das Amin übernimmt dabei die Pufferfunktion und lässt sich im Anschluss als Ammoniumbromid abfiltrieren. Das entsprechende Produkt wird destillativ aufgearbeitet.

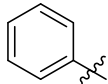
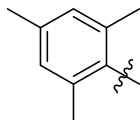
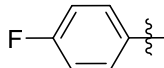
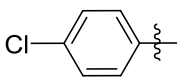
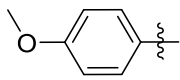
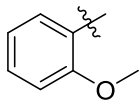
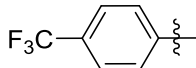

Die Halogenierung der Sydnone an der C4-Position kann mit Brom oder Iodchlorid in Essigsäure und Natriumacetat oder analog der Synthese von PLOUGSASTEL *et al.*<sup>[112]</sup> mit NBS bzw. NIS in Essigsäure durchgeführt werden (Schema 9). Das Halogensydnon kann im Anschluss u. a. über eine Ligandenaustauschreaktion als Ligand in eine Übergangsmetallverbindung eingebaut werden.<sup>[114]</sup>



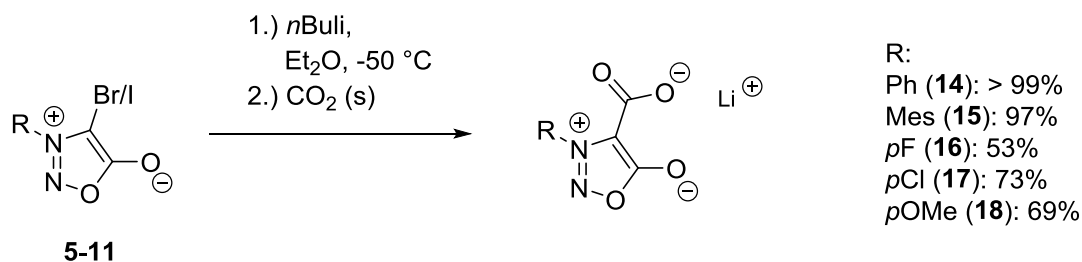
**Schema 9:** Halogenierung von Sydnonen.

In Tabelle 1 sind die Sydnone aufgeführt, die nach den zuvor beschriebenen Syntheserouten dargestellt wurden.

**Tabelle 1:** Dargestellte Sydnone. Die Ausbeuten sind in % angegeben. I: Alkylierung, II: Verseifung, III: Nitrosierung, IV: Ringschluss, V: Bromierung bzw. V': Iodierung. \* = Es wurde von dem käuflich erhältlichen *N*-Phenylglycin ausgegangen. ¶ = Produkte, die ohne weitere Aufarbeitung weiter umgesetzt wurden und dessen Ausbeuten nicht bestimmt (n. b.) wurden. In Klammer sind die entsprechenden Produktnummern angegeben.

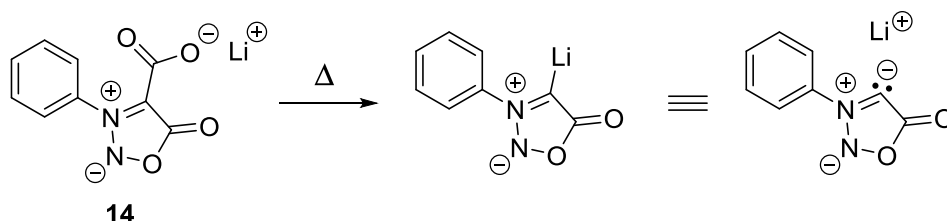
R	I	II	III	IV	V	V'
	*	*	75	85 (1)	89 (5)	57 (6)
	60	60	90	81	95 (7)	87 (8)
	56	74	n. b.¶	38	-	99 (9)
	84	99	n. b.¶	36	-	79 (10)
	49	87	n. b.¶	64	-	68 (11)
	86	n. b.¶	n. b.¶	28	-	61 (12)
	28	76	n. b.¶	24	-	79 (13)
	91	n. b.¶	n. b.¶	9	-	-

Durch Deprotonierung des Sydmons können Sydnoncarbene dargestellt werden, dabei liegt dann jedoch neben dem Carben eine Base vor. Wie in Kapitel 1.1.1 beschrieben, sind Sydnone hydrolyseempfindlich, insbesondere bei Anwesenheit einer Base. Direktes Deprotonieren zum Carben ist daher nicht von Vorteil. Da auch Sydnoncarbene sehr empfindlich sind und sich sowohl die Handhabung als auch die Aufbewahrung als schwierig erwiesen haben, wurde nach einer Alternative gesucht. Eine bessere Möglichkeit bieten Verbindungen, die *in situ* aus einem Feststoff Carbene bilden können. Um Sydnoncarbene herzustellen können, wie in Schema 10 aufgeführt, die Sydnon-4-carboxylate verwendet werden. Diese Verbindungen können mittels Base und CO<sub>2</sub> aus dem entsprechenden Halogensydnon hergestellt werden.



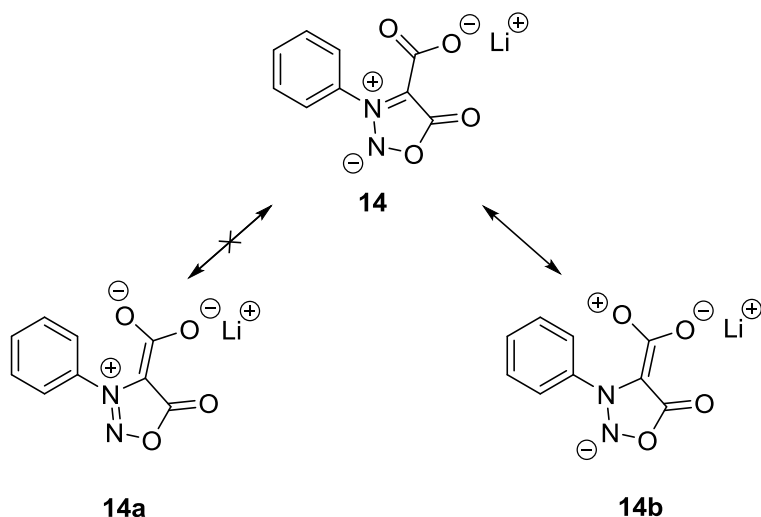
**Schema 10:** Darstellung der Sydnon-4-carboxylate.

Durch diese Abfangreaktion des Carbens mit festem  $\text{CO}_2$  sind Lithiumsydnon-4-carboxylate einfach zugänglich. Sydnone lassen sich in die Klasse der konjugierten mesomeren Betaine (CMBs) einordnen. Durch die Carboxylierung des Sydmons an der C4-Position kann ein Salz des CMBs generiert werden. Diese Verbindungen sind leicht handhabbar und durch die Decarboxylierung ist das entsprechende Carben einfach zu gewinnen.



**Schema 11:** Thermische Decarboxylierung des *N*-Phenylsydnon-4-carboxylats (**14**) zum anionischen Sydnoncarben.

Sydnone und ihre Verbindungen besitzen jedoch verschiedene mesomere Grenzstrukturen, so kann das Sydnon-4-carboxylat auch als Salz der pseudokreuzkonjugierten mesomeren Betaine (PCCMB) aufgefasst werden. Da die formalen positiven und negativen Ladungen des Moleküls sich zwar trennen lassen, diese Trennung jedoch nicht auf ein Atom im Molekül beschränkt ist, handelt es sich um ein PCCMB und nicht um ein kreuzkonjugiertes mesomeres Betain (CCMB).<sup>[78]</sup> Durch das Abspalten des  $\text{CO}_2$  aus dem erhaltenen Sydnon-4-carboxylat **14**, bspw. durch Erwärmen, kann das anionische Carben aus einem Feststoff dargestellt werden (Schema 11).



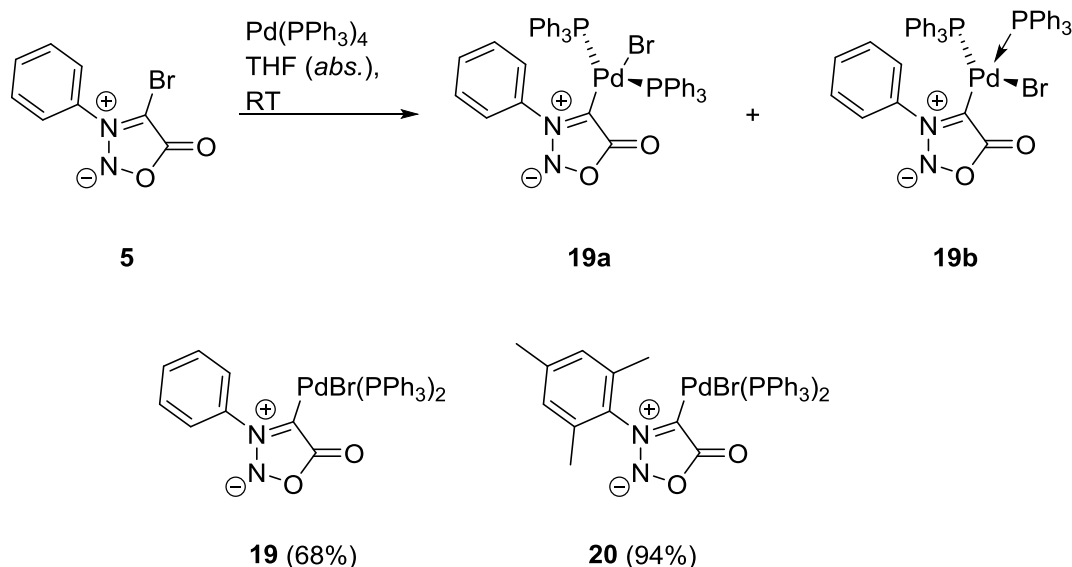
**Schema 12:** Lithium-*N*-phenylsydnnon-4-carboxylat (**14**) dargestellt als anionisches CMB (**14a**) und anionisches PCCMB (**14b**).

Die Struktur **14** (Schema 12) kann als anionisches CMB aufgefasst werden, sie kann jedoch auch aufgrund ihrer vielen mesomeren Grenzstrukturen als **14a** verstanden werden. In **14b** sind die strukturellen Eigenschaften eines PCCMBs zu erkennen. Die Sydnnon-4-carboxylate weisen unterschiedliche Verhaltensweisen auf, je nachdem, ob sie als Feststoff oder in Lösung vorliegen. Die Abspaltung kann mittels verschiedener spektroskopischer Methoden, wie bspw. durch ESI-MS-, IR-, TGA- oder NMR-Messungen, beobachtet werden.

### 3 Palladiumkomplexe der Sydnone

Ausgehend von den Halogensydnnonen lassen sich durch oxidative Addition 16-Elektronen-Palladiumkomplexe bilden.<sup>[114]</sup> Dafür wird Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> mit einem Sydnnon-4-halogenid in einer Ligandenaustauschreaktion umgesetzt. Die entsprechende Reaktion am Beispiel des *N*-Phenylsydnnon-4-bromids (**5**) ist in Schema 13 dargestellt. Zusätzlich sind in Schema 13 die Ausbeuten des *N*-Phenylsydnnonpalladiumkomplexes (**19**) und des *N*-Mesitylsydnnonpalladiumkomplexes (**20**) aufgezeigt.





**Schema 13:** *N*-Arylsydnonpalladiumkomplexe **19** und **20**.

Das *cis*-(**19a**)- zu *trans*-(**19b**)-Verhältnis für den *N*-Phenylsydnonpalladiumkomplex **19** kann aus den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren entnommen werden und beträgt bei Raumtemperatur 6.5 : 93.5. Wird die Probe auf 100 °C erwärmt und erneut vermessen, so liegt nur noch die entsprechende *trans*-Verbindung vor.

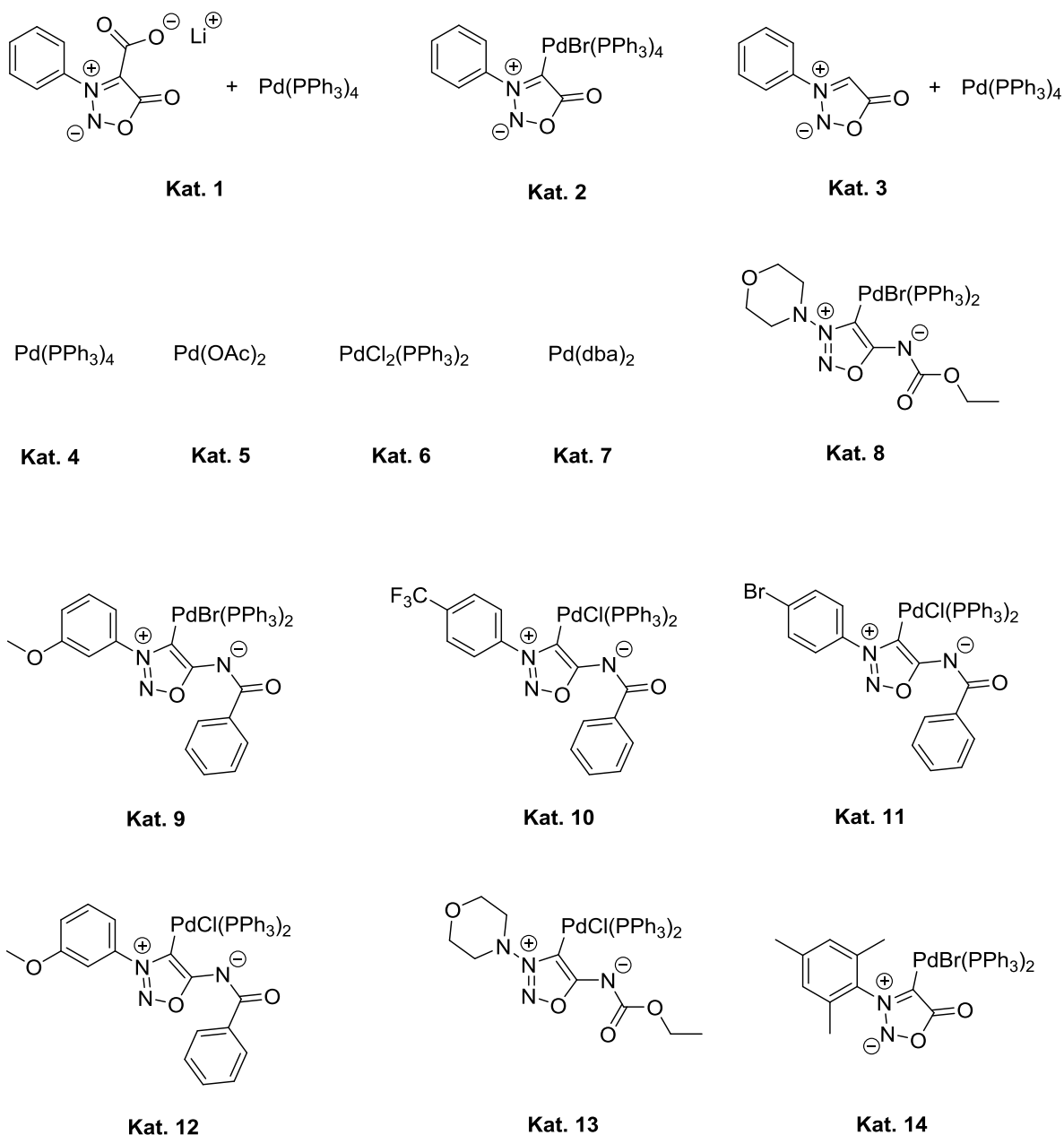
Die hier dargestellten Palladiumkomplexe werden nachfolgend, wie in Kapitel 4 beschrieben, auf ihre Aktivität in metallkatalysierten Kreuzkupplungsreaktionen getestet. In Kapitel 6 wird **19** zusätzlich auf sein Redoxpotential überprüft.

## 4 Katalysereaktionen mit Sydnonen, Sydnoniminen und Carboxylaten

Die Palladiumkomplexe der Sydnone und der Sydnonimine<sup>i</sup> wurden in verschiedenen SUZUKI-MIYaura-, SONOGASHIRA-HAGIHARA- und BUCHWALD-HARTWIG-Kupplungsreaktionen eingesetzt. Die Sydnon- und Sydnoniminverbindungen wurden im Hinblick auf die Anwendungen in spezielleren Fällen in der Katalyse und unter verschiedenen Konditionen untersucht. Für diese Untersuchungen wurden verschiedene sehr elektronenarme und sterisch anspruchsvolle Systeme eingesetzt und generiert. Auch die Sydnon-4-carboxylate wurden auf ihr dahingehendes Potential überprüft. Sie wurden zusammen mit  $\text{Pd(PPh}_3)_4$  in die Reaktion gegeben, und die darausresultierenden Ergebnisse mit den Ausbeuten und Beobachtungen aus

<sup>i</sup> Die in dieser Arbeit eingesetzten Palladiumkomplexe der Sydnonimine wurden im Zuge der Masterarbeit von FREESE und der Dissertation von FREESE dargestellt und zur Untersuchung der katalytischen Eigenschaften Verfügung gestellt.<sup>[37]</sup>

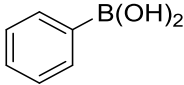
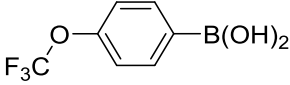
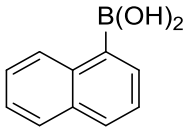
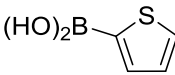
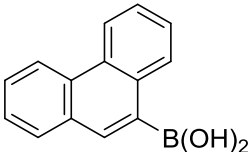
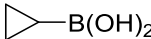
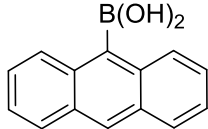
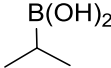
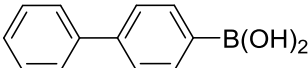
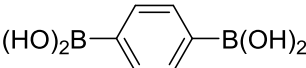
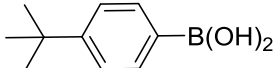
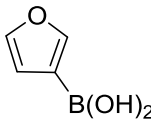
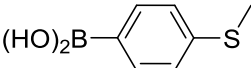
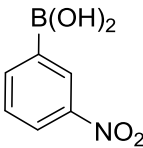
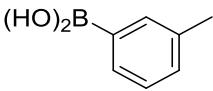
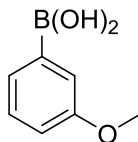
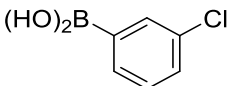
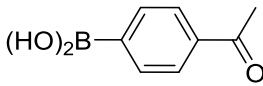
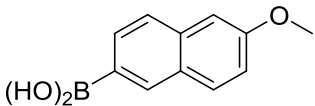
den Katalysereaktionen mit  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  verglichen. Dadurch kann festgestellt werden, ob die Sydnon-4-carboxylate einen positiven oder negativen Einfluss auf das  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  haben.



**Abbildung 8:** Verwendete Katalysatorkomplexe und Katalysatorgemische.

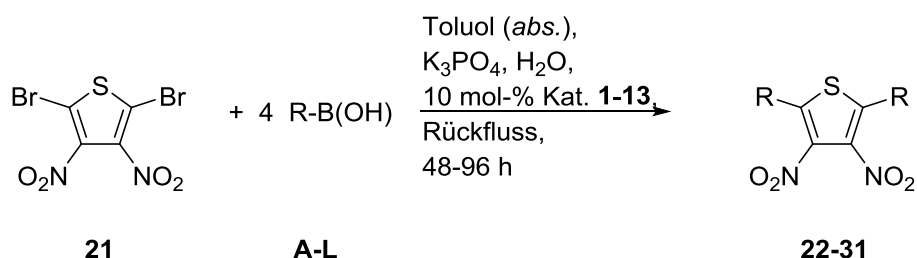
Die in dem vorliegenden Kapitel 4 in den SUZUKI-MIYAUURA-Reaktionen verwendeten Katalysatoren sind in der Abbildung 8 und die verwendeten Boronsäuren in Tabelle 2 aufgeführt.

**Tabelle 2:** Verwendete Boronsäuren, in Reaktionsschemata mit „R“ bezeichnet.

Nr.	Boronsäure	Nr.	Boronsäure
<b>A</b>		<b>K</b>	
<b>B</b>		<b>L</b>	
<b>C</b>		<b>M</b>	
<b>D</b>		<b>N</b>	
<b>E</b>		<b>O</b>	
<b>F</b>		<b>P</b>	
<b>G</b>		<b>Q</b>	
<b>H</b>		<b>R</b>	
<b>I</b>		<b>S</b>	
<b>J</b>			

#### 4.1 SUZUKI-MIYAURA-Kreuzkupplungsreaktionen mit Thiophenen

Die Palladiumkomplexe bzw. Sydnone in Verbindung mit  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ , welche in Abbildung 12 aufgeführt sind, wurden in Reaktionen von 2,5-Dibrom-3,4-dinitrothiophen (**21**) mit verschiedenen Boronsäuren **A-L** eingesetzt. Beim Einsatz von Boronsäuren kann als Nebenreaktion bei Anwesenheit von u. a. Alkoholen oder Wasser eine Protodeboronierung stattfinden (s. Kap. 4.5, Mechanismus bei der SUZUKI-MIYAURA-Reaktion). Durch diese Nebenreaktion wird die Boronsäure abgebaut und steht nicht mehr für die Kupplungsreaktion zur Verfügung. Deshalb wird meistens mit einem leichten Überschuss an Boronsäure gearbeitet.<sup>[116]</sup>



**Schema 14:** Reaktion von 2,5-Dibrom-3,4-dinitrothiophen (**21**) mit verschiedenen Boronsäuren in SUZUKI-MIYAURA-Reaktionen.

Wie in Schema 14 abgebildet, wurde das 2,5-Dinitro-3,4-dibromthiophen (**21**) mit den in Tabelle 2 aufgeführten Boronsäuren umgesetzt. In der folgenden Tabelle 3 sind die Ergebnisse dieser Reaktion dargestellt. Zum besseren Vergleich wurde u. a.  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (**Kat. 4**), ein Standardkatalysator, eingesetzt. Dieser wurde bereits in der Literatur verwendet, dabei wurde bei gleicher Reaktionsführung in der Reaktion mit Phenylboronsäure **A** eine Ausbeute von 37% erzielt.<sup>[117]</sup>

**Tabelle 3:** Ergebnisse der Synthese von 2,5-Dibrom-3,4-dinitrothiophen (**21**) mit Phenylboronsäure **A** zu Produkt **22**.

Lfd.-Nr.	Katalysator	Ausbeute [%]	Reaktionszeit [h]
1	<b>Kat. 1</b>	36	48
2	<b>Kat. 2</b>	93	48
3	<b>Kat. 3</b>	83	48
4	<b>Kat. 4</b>	57	48
5	<b>Kat. 5</b>	31	48
6	<b>Kat. 6</b>	28	48
7	<b>Kat. 7</b>	31	48
8	<b>Kat. 8</b>	78	72
9	<b>Kat. 9</b>	42	72
10	<b>Kat. 10</b>	43	72
11	<b>Kat. 11</b>	58	72
12	<b>Kat. 12</b>	62	72
13	<b>Kat. 13</b>	77	72

Die Kupplung von 2,5-Dinitro-3,4-dibromthiophen (**21**), welches durch die beiden Nitrogruppen in  $\beta$ -Position sehr stark deaktiviert ist, weist in der Reaktion mit der Phenylboronsäure **A** sehr gute Ausbeuten auf. Wie aus den Ergebnissen in der Tabelle ersichtlich ist, sind die Sydnon- bzw. Sydnoniminliganden sehr effektiv bei der Kupplung sterisch anspruchsvoller Substituenten mit deaktivierten Halogeniden. Die Sydnoniminverbindungen **Kat. 8-13** benötigen jedoch, um auf gute und vergleichbare Ausbeuten zu kommen, eine höhere Reaktionszeit als die konventionellen Katalysatoren und die Sydnonverbindungen (Tab. 3, Lfd.-Nr. 8 bis 13). Auffällig ist zudem, dass der **Kat. 1**, bestehend aus  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  und Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylat (**14**), lediglich zu Ausbeuten um 36% führt und damit zwar die Literaturausbeute von 37%<sup>[117]</sup> reproduziert, jedoch neben **Kat. 5** (31%), **Kat. 6** (28%) und **Kat. 7** (31%) die geringsten Ausbeuten bei dieser Reaktion darstellt. Ein möglicher Grund für die geringe Ausbeute von **Kat. 1** könnte das basische Milieu sein, in dem die Reaktionen stattfinden. Die basischen Bedingungen können die Decarboxylierung des Sydnon-4-carboxylats unterdrücken. Zudem stört diese Reaktion den Katalysezyklus, da eine geringere Ausbeute erzielt wurde als beim Einsatz von **Kat. 4**. Der Grund dafür ist beim Sydnon-4-carboxylat zu suchen, denn sollte dieses nicht an der Reaktion teilnehmen, so wäre die Ausbeute vergleichbar der von **Kat. 4** (52%) (Tab. 3, Lfd.-Nr. 5). Gute bzw. sehr gute Ausbeuten konnten mit den Katalysatoren **Kat. 2** (93%) und **Kat. 3** (83%) erzielt werden.

(Tab. 3, Lfd.-Nr. 2 und 3). Beide Katalysatoren weisen bei den hier angewendeten Reaktionsbedingungen ein Optimum auf. Sie erreichen die dreifache Literaturliteraturausbeute bei der Reaktion mit der Phenylboronsäure **A**.

Um dieses weiter zu untersuchen und zu zeigen, dass die Sydnone und Sydnonimine vielseitig einsetzbar sind, wurden weitere Boronsäuren mit 2,5-Dinitro-3,4-dibromthiophen (**21**) umgesetzt. In der folgenden Tabelle sind die verschiedenen Boronsäuren mit den Katalysatoren (**Kat. 1** bis **Kat. 5**, sowie **Kat. 8**, **Kat. 9**, **Kat. 12** und **Kat. 13**) und den dazu gehörigen Ausbeuten aufgeführt. Die Katalysatoren **Kat. 6**, **Kat. 7**, **Kat. 10** und **Kat. 11** erbrachten bei allen durchgeführten Reaktionen unter diesem Abschnitt keine Ausbeute und wurde daher in die Betrachtung und Diskussion nicht einbezogen. Möglich ist, dass die Reaktionsbedingungen für die vier Katalysatoren nicht geeignet sind oder das zu katalysierende System nicht in Wechselwirkung mit dem jeweiligen Katalysator tritt und die Reaktionen dadurch kein positives Resultat aufweisen.

**Tabelle 4:** Ergebnisse aus den Synthesen von 2,5-Dibrom-3,4-dinitrothiophen (**21**) mit verschiedenen Boronsäuren.

Lfd.-Nr.	Boronsäure	Produkt	Katalysator	Ausbeute [%]	Reaktionszeit [h]
1	<b>B</b>	<b>23</b>	<b>Kat. 1</b>	26	48
2	<b>B</b>	<b>23</b>	<b>Kat. 2</b>	79	48
3	<b>B</b>	<b>23</b>	<b>Kat. 3</b>	72	48
4	<b>B</b>	<b>23</b>	<b>Kat. 4</b>	48	48
5	<b>B</b>	<b>23</b>	<b>Kat. 5</b>	25	48
6	<b>B</b>	<b>23</b>	<b>Kat. 9</b>	45	72
7	<b>B</b>	<b>23</b>	<b>Kat. 12</b>	55	72
8	<b>B</b>	<b>23</b>	<b>Kat. 13</b>	71	72
9	<b>C</b>	<b>24</b>	<b>Kat. 1</b>	21	72
10	<b>C</b>	<b>24</b>	<b>Kat. 2</b>	77	72
11	<b>C</b>	<b>24</b>	<b>Kat. 4</b>	60	72
12	<b>C</b>	<b>24</b>	<b>Kat. 12</b>	22	96
13	<b>C</b>	<b>24</b>	<b>Kat. 13</b>	35	96
14	<b>D</b>	<b>25</b>	<b>Kat. 1</b>	0	72
15	<b>D</b>	<b>25</b>	<b>Kat. 4</b>	0	72
16	<b>D</b>	<b>25</b>	<b>Kat. 8</b>	0	96
17	<b>D</b>	<b>25</b>	<b>Kat. 13</b>	0	96

Fortsetzung Tabelle 4					
Lfd.-Nr.	Boronsäure	Produkt	Katalysator	Ausbeute [%]	Reaktionszeit [h]
18	E	26	Kat. 1	35	48
19	E	26	Kat. 2	71	48
20	E	26	Kat. 4	<5	48
21	F	27	Kat. 1	36	48
22	F	27	Kat. 2	96	48
23	F	27	Kat. 4	81	48
24	F	27	Kat. 12	69	72
25	F	27	Kat. 13	58	72
26	G	28	Kat. 1	31	48
27	G	28	Kat. 2	87	48
28	G	28	Kat. 4	65	48
29	G	28	Kat. 12	39	72
30	G	28	Kat. 13	53	72
31	H	29	Kat. 1	36	48
32	H	29	Kat. 2	96	48
33	H	29	Kat. 4	81	48
34	H	29	Kat. 12	78	72
35	H	29	Kat. 13	67	72
36	I	30	Kat. 1	22	48
37	I	30	Kat. 2	76	48
38	I	30	Kat. 4	45	48
39	I	30	Kat. 12	49	72
40	I	30	Kat. 13	36	72
41	L	31	Kat. 1	30	48
42	L	31	Kat. 2	93	48
43	L	31	Kat. 4	68	48
44	L	31	Kat. 12	52	72
45	L	31	Kat. 13	67	72

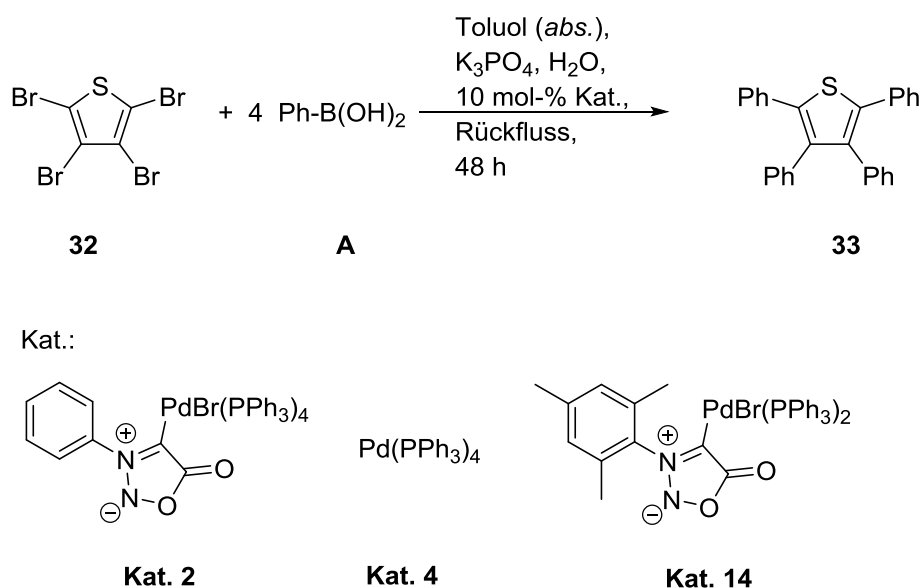
Bei den hier durchgeführten Reaktionen fallen ebenfalls die deutlich erhöhten Reaktionszeiten der Sydnoniminverbindungen und die geringen Ausbeuten mit dem Sydnoncarboxylat (**Kat. 1**) auf. Insgesamt können die hier eingesetzten Verbindungen mit bereits publizierten Ausbeuten

der entsprechenden Produkte konkurrieren und diese sogar übertreffen. Beim Einsatz der Biphenylboronsäure **E** und der 2-Thiophenboronsäure **L** können bspw. Ausbeuten von > 60% bzw. > 50% bei den hier eingesetzten Katalysatoren, ausgenommen **Kat. 1**, erreicht werden. Bisher konnten bei diesen Verbindungen nicht mehr als 16% mit dem Biphenylsystem und nicht mehr als 24% mit der 2-Thiophenboronsäure **L** erreicht werden.<sup>[118]</sup> Die Kupplung mit Anthracen-9-boronsäure **D** war auch hier in keiner der Reaktionen erfolgreich. Die Reaktionen mit **D** ergaben lediglich das protodeboronierte Produkt. Es wurde versucht, durch einen Wechsel des Lösungsmittels auf Dioxan (*abs.*) eine andere Reaktionsumgebung zu schaffen, dieses führte jedoch nicht zum gewünschten Zielprodukt. Bekannt sind diese Protodeboronierungsreaktionen vor allem in Gegenwart von Metallen<sup>[119]</sup>, basische oder saure Bedingungen können sie ebenfalls fördern<sup>[120]</sup>, aber auch bei Reaktionen mit NHCs wurden diese Reaktionen schon beobachtet<sup>[121]</sup>. Durch mikrowellenunterstützte Reaktionen in Wasser kann eine Protodeboronierungsreaktion verhindert werden.<sup>[122]</sup> Im verwendeten Reaktionsgemisch sind eine schwache Base, sowie Wasser und NHCs in Form eines Liganden vorhanden, daher kann die Abspaltung des Bors und die schnelle Bildung vom stabilen Anthracen bevorzugt sein. Die These wird auch von der sterischen Hinderung des möglichen Kupplungsproduktes unterstützt. Daher ist es fraglich, ob die mikrowellenunterstützte Reaktion in diesem Fall zum gewünschten Produkt führen würde. Bei dem gewünschten Zielprodukt ist zudem eine große sterische Hinderung zu erkennen. Die Ausbeuten bei den Reaktionen von 1-Naphthylboronsäure **B**, 9-Phenanthrenboronsäure **C**, konnten die Ausbeuten bei gleichen Reaktionsbedingungen, wie von LÜCKE<sup>[123]</sup> publiziert, reproduziert werden. Auch verschiedene neue Produkte können unabhängig ihrer Größe und Aktivität wie **27** und **29** in sehr guten Ausbeuten (96% bzw. 96%) generiert werden (Tab. 4, Lfd.-Nr. 22 und 32).

#### 4.1.1 Perarylierte Thiophene

Mehrfachsubstitutionsreaktionen, wie Kupplungsreaktionen am perbromierten Thiophen, sind mit den Sydnonpalladiumkatalysatoren ebenfalls möglich. Für die folgende Reaktion wurden **Kat. 2**, **Kat.4** und **Kat. 14** eingesetzt (Schema 15).





**Schema 15:** Reaktion von 2,3,4,5-Tetrabromthiophen (**32**) mit Phenylboronsäure **A** unter SUZUKI-MIYAUURA-Bedingungen und die entsprechenden Katalysatoren.

**Tabelle 5:** Ausbeuten aus der Reaktion von 2,3,4,5-Tetrabromthiophen (**32**) mit Phenylboronsäure **A**.

Lfd.-Nr.	Katalysator	Ausbeute [%]
1	<b>Kat. 2</b>	55 <sup>ii</sup>
2	<b>Kat. 4</b>	37 <sup>iii</sup>
3	<b>Kat. 14</b>	50

Der Tabelle 5 sind die entsprechenden Ausbeuten zu entnehmen. Aus den Ergebnissen wird deutlich, dass auch bei dem perarylierten Produkt (**33**) die Ausbeuten mit den Sydnonpalladiumkomplexen (**Kat. 2** und **Kat. 14**) deutlich höher sind, als die Ausbeute beim Einsatz von  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  unter gleichen Bedingungen, die von LANGER *et al.*<sup>[117]</sup> publiziert wurden.

## 4.2 SUZUKI-MIYAUURA-Kreuzkupplungsreaktionen mit Nitrobenzolen

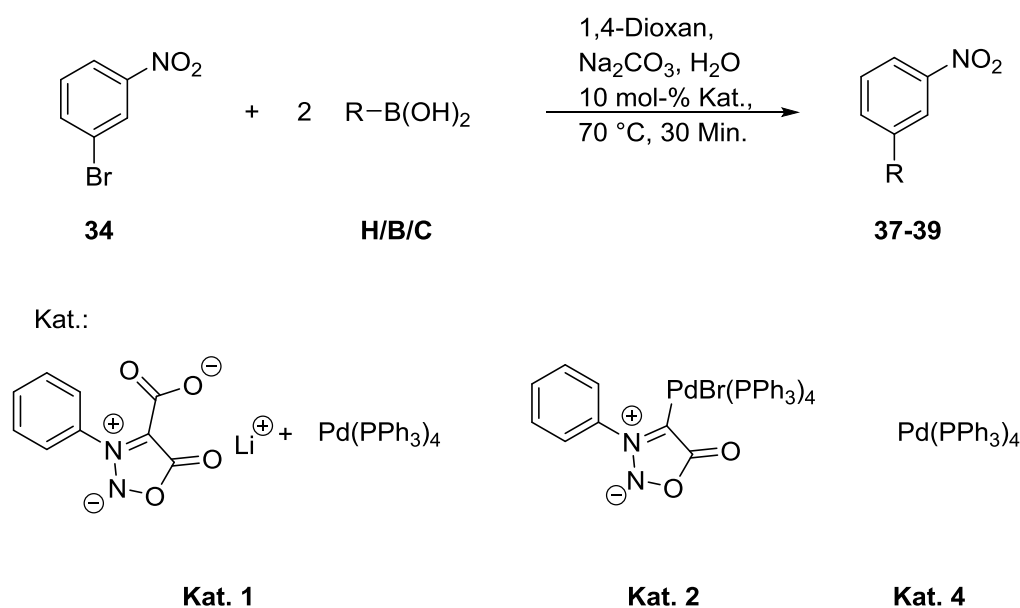
Die Anwendbarkeit von Sydnon- und Sydnoniminpalladiumkomplexen und Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylat (**14**) in Kombination mit  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  wurde im Folgenden in verschiedenen elektronenarmen und deaktivierten Systemen untersucht. Dazu wurden 1-Brom-3-nitrobenzol (**34**), 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (**35**) und 1-Chlor-2,4,6-trinitrobenzol (**36**) jeweils mit verschiedenen Boronsäuren umgesetzt.

<sup>ii</sup> Die Ausbeute ist im Zuge einer Bachelorarbeit von LÜCKE entstanden.<sup>[123]</sup>

<sup>iii</sup> Die Ausbeute wurde von LANGER *et al.* publiziert.<sup>[117]</sup>

### 4.2.1 Reaktionen mit 1-Brom-3-nitrobenzol

Als erstes wurde ein mononitrierter Aromat, das 1-Brom-3-nitrobenzol (**34**) mit den verschiedenen Sydnonkatalysatoren und  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  als Vergleichskatalysator umgesetzt (Schema 16). Die Reaktionen wurden mit *ortho*-Methylboronsäure **H**, 1-Napthylboronsäure **B** und 9-Phenanthrenboronsäure **C** durchgeführt.



**Schema 16:** Modellreaktion von 1-Brom-3-nitrobenzol (**34**) mit verschiedenen Boronsäuren bei der SUZUKI-MIYAUURA-Bedingungen und die entsprechenden Katalysatoren.

**Tabelle 6:** Ergebnisse aus der Reaktion von 1-Brom-3-nitrobenzol (**34**) mit den Boronsäuren **H**, **B** und **C** in der SUZUKI-MIYAUURA-Reaktion.

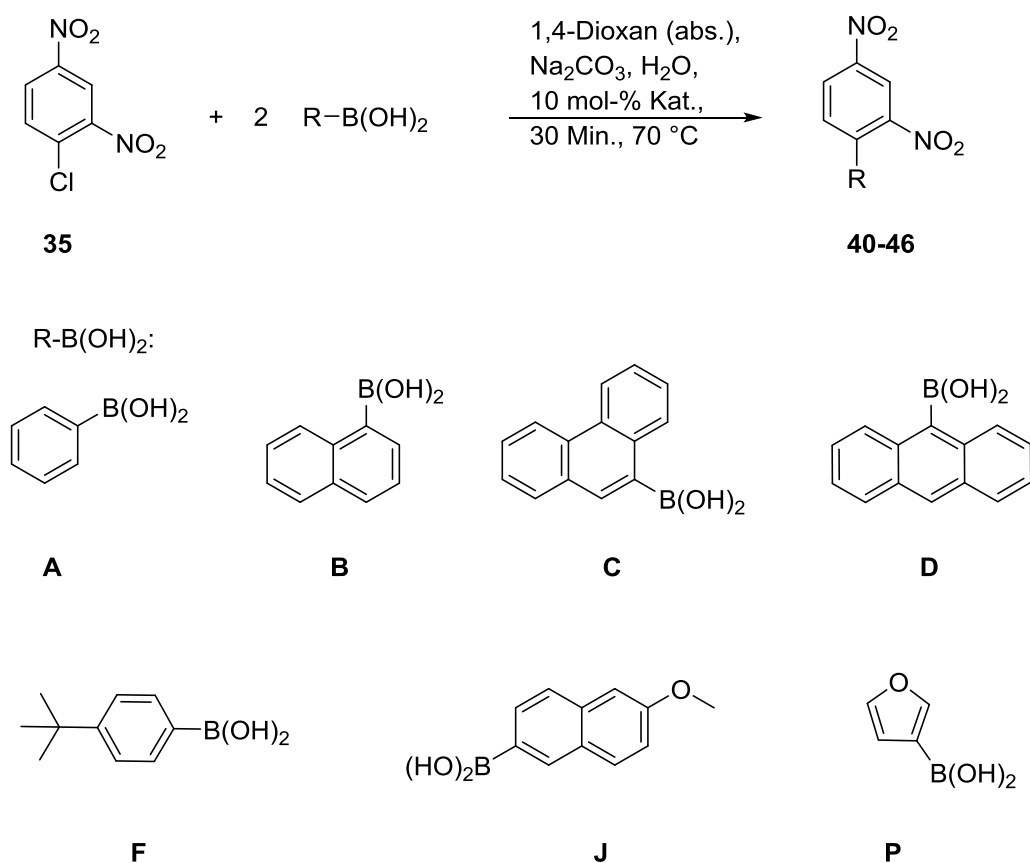
Lfd.-Nr.	Boronsäure	Produkt	Katalysator	Ausbeute [%]
1	<b>H</b>	<b>37</b>	<b>Kat. 1</b>	28
2	<b>H</b>	<b>37</b>	<b>Kat. 2</b>	91
3	<b>H</b>	<b>37</b>	<b>Kat. 4</b>	82
4	<b>B</b>	<b>38</b>	<b>Kat. 1</b>	18
5	<b>B</b>	<b>38</b>	<b>Kat. 2</b>	82
6	<b>B</b>	<b>38</b>	<b>Kat. 4</b>	74
7	<b>C</b>	<b>39</b>	<b>Kat. 1</b>	12
8	<b>C</b>	<b>39</b>	<b>Kat. 2</b>	68
9	<b>C</b>	<b>39</b>	<b>Kat. 4</b>	54

Die Kupplung von 1-Brom-3-nitrobenzol (**34**) weist sehr gute Ausbeuten auf. Wie aus den Ergebnissen in der Tabelle 6 ersichtlich wird, ist der Sydnonpalladiumkomplex (**Kat. 2**) sehr

effektiv und liefert bei allen Kupplungen die höchste Ausbeute. Er weist eine höhere katalytische Aktivität auf als  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ . Auffällig ist, dass der **Kat. 1**, bestehend aus  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  und Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylat (**14**), lediglich zu Ausbeuten  $< 30\%$  führt und damit deutlich schlechtere Ergebnisse liefert als **Kat. 2** und **Kat. 4**. Ein möglicher Grund kann auch hier das basische Milieu sein, in dem die Reaktionen stattfinden. Die basischen Bedingungen können die Decarboxylierung des Sydnon-4-carboxylats unterdrücken, da u. a. eine weitere Aufnahme von  $\text{CO}_2$  in der Base nicht möglich ist. Zudem stört diese Reaktion den Katalysezyklus, da eine geringere Ausbeute erzielt wurde als beim Einsatz von **Kat. 4**. Die Reaktionszeit betrug bei den hier durchgeführten Reaktionen 30 Minuten. Des Weiteren wurden alle Reaktionen bei  $70\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt. Damit übertrifft der Sydnonpalladiumkomplex (**Kat. 2**) nicht nur in der Ausbeute, sondern auch in der Zeit- bzw. Energieeinsparung gegenüber den literaturbekannten Reaktionen. GONZALEZ *et al.* erreichten mit ihrer Reaktion in DMF bei 24 h Reaktionszeit und einer Reaktionstemperatur von  $100\text{ }^\circ\text{C}$  bspw. eine Ausbeute von  $49\%$ .<sup>[124]</sup> Und auch für die Verbindungen **38** und **39** konnten bisher nur  $61\%$  bzw.  $56\%$  bei Reaktionszeiten von 16 h und unter Rückfluss in Essigsäureethylester erreicht werden.<sup>[125]</sup>

#### 4.2.2 Reaktionen mit 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol

Das 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (**35**) ist durch die zweite Nitrogruppe noch stärker deaktiviert und wird im folgenden Abschnitt mit verschiedenen Boronsäuren umgesetzt (Schema 17). Als Katalysatoren wurden die in Abbildung 12 dargestellten Verbindungen verwendet. In Tabelle 7 sind die Ergebnisse der Reaktion von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (**35**) mit Phenylboronsäure **A** aufgeführt.



**Schema 17:** Modellreaktion mit 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (**35**) und die eingesetzten Boronsäuren.

**Tabelle 7:** Ergebnisse aus der Synthese von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (**35**) mit Phenylboronsäure **A** zu Produkt **40**.

Lfd.-Nr.	Katalysator	Ausbeute [%]	Reaktionszeit [h]
1	<b>Kat. 1</b>	38	0.5
2	<b>Kat. 2</b>	99	0.5
3	<b>Kat. 3</b>	78	0.5
4	<b>Kat. 4</b>	82	0.5
5	<b>Kat. 5</b>	< 5	0.5
6	<b>Kat. 6</b>	60	0.5
7	<b>Kat. 7</b>	45	0.5
8	<b>Kat. 8</b>	62	8.0
9	<b>Kat. 9</b>	55	8.0
10	<b>Kat. 10</b>	48	8.0
11	<b>Kat. 11</b>	50	8.0
12	<b>Kat. 12</b>	59	8.0
13	<b>Kat. 13</b>	55	8.0

Die Kupplungsreaktionen von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (**35**) mit Phenylboronsäure **A** weist ebenfalls fast quantitative Ausbeuten mit dem Sydnonpalladiumkomplex **Kat. 2** auf. Auch die Sydnoniminpalladiumkomplexe ergeben das gewünschte Produkt (**40**) in guten Ausbeuten (48-62%). Die Sydnoniminverbindungen **Kat. 8-13** benötigen jedoch das 16-fache der Reaktionszeit von konventionellen Katalysatoren und von Sydnonverbindungen, um auf vergleichbare Ausbeuten zu kommen. Auffällig ist auch bei dieser Reaktion, dass der **Kat. 1** lediglich zu einer Ausbeute von 38% führt. Des Weiteren fällt auf, dass das  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (**Kat. 5**) bei dieser Reaktion keine katalytische Aktivität aufweist, auch eine Wiederholung dieser Reaktion führte nicht zum gewünschten Ergebnis. Denkbar ist, dass die katalytische Aktivität des  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (**Kat. 5**) nicht ausreichend ist. Weitere Möglichkeiten der negativen Beeinflussung der Reaktion können im Medium bzw. den Umgebungsbedingungen gefunden werden. Bei diesen Faktoren handelt es sich um den pH-Wert oder das Lösungsmittel, welche einen negativen Einfluss auf den Katalysator und somit auf den Katalysezyklus haben können. Alle in dieser Reaktion verwendeten Katalysatoren bis auf **Kat. 1** und **Kat. 5** weisen bei kürzerer Reaktionszeit eine höhere Ausbeute auf als die von RAJAGOPAL *et al.* publiziert. Sie erhielten eine Ausbeute von 42% bei der Umsetzung von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (**35**) mit Phenylboronsäure in Methanol bei der Verwendung von Natriumacetat als Base und einer Reaktionszeit von 12 h.<sup>[126]</sup>

Um nun zu zeigen, dass die Sydnone und Sydnonimine vielseitig einsetzbar sind, wurden weitere Boronsäuren mit 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (**35**) in Reaktion gebracht. In der folgenden Tabelle 8 sind die verschiedenen Boronsäuren mit den Katalysatoren und den dazu gehörigen Ausbeuten aufgeführt. Aus dieser Tabelle geht hervor, dass Sydnone sich sehr gut als Liganden für Metallkatalysatoren eignen und in SUZUKI-MIYaura-Kupplungsreaktionen hohe Ausbeuten liefern.

Der Tabelle 8 ist zu entnehmen, dass die Ausbeuten bei den Reaktionen mit **Kat. 1** weit unter den Ausbeuten der anderen Sydnonverbindung liegen. Die Palladiumkomplexe der Sydnonimine benötigen, um auf die gleiche, hohe Ausbeute zu kommen, wie die Sydnonpalladiumkomplexe, die 16-fache Reaktionszeit. Wird die Reaktionstemperatur um 30 °C, also auf 100 °C erhöht, benötigen sie nur noch die achtfache Reaktionszeit. Die Kupplung mit Anthracen-9-boronsäure **D** war auch hier in keiner der Reaktionen erfolgreich. Es wurde versucht durch einen Wechsel des Lösungsmittels von 1,4-Dioxan auf Toluol (*abs.*) eine andere Reaktionsumgebung zu schaffen, dieses führte jedoch nicht zum

gewünschten Zielprodukt. Ein erhöhter Druck, bei der Reaktionsführung in einer Reaktionsbombe bei 120 °C, eine erhöhte Temperatur mit *p*Xylol (*abs.*) als Lösungsmittel bei 130 °C oder eine wasserfreie Reaktionsführung führten ebenfalls nicht zu dem gewünschten Zielprodukt sondern lediglich zur protodeboronierten Verbindung.

**Tabelle 8:** Ergebnisse aus der Reaktion von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (**35**) mit verschiedenen Boronsäuren in der SUZUKI-MIYAJURA-Reaktion.

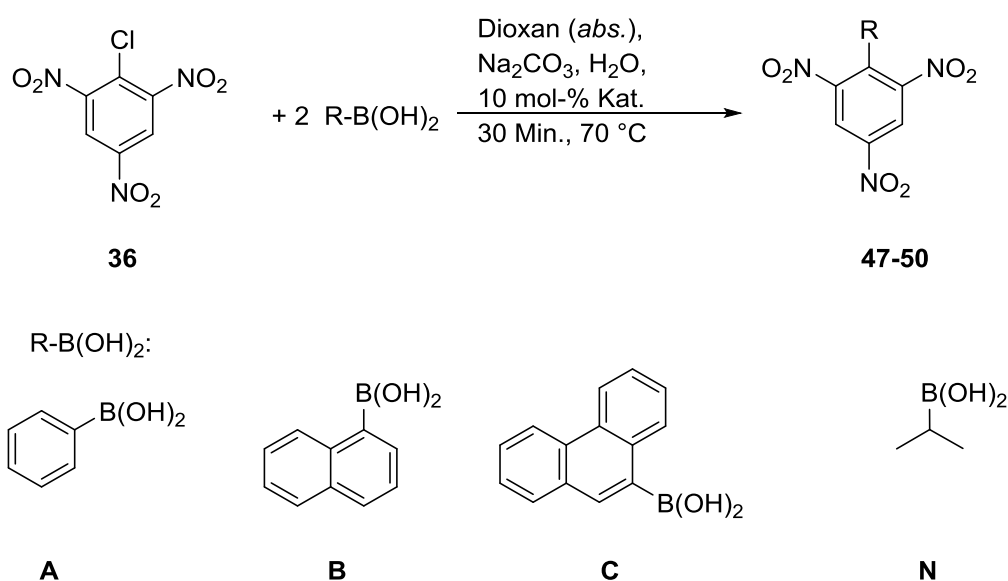
Lfd.-Nr.	Boronsäure	Produkt	Katalysator	Ausbeute [%]	Reaktionszeit [h]
1	<b>B</b>	<b>41</b>	<b>Kat. 1</b>	32	0.5
2	<b>B</b>	<b>41</b>	<b>Kat. 2</b>	95	0.5
3	<b>B</b>	<b>41</b>	<b>Kat. 4</b>	82	0.5
4	<b>B</b>	<b>41</b>	<b>Kat. 5</b>	42	0.5
5	<b>B</b>	<b>41</b>	<b>Kat. 8</b>	80	8.0
6	<b>B</b>	<b>41</b>	<b>Kat. 9</b>	89	8.0
11	<b>C</b>	<b>42</b>	<b>Kat. 2</b>	80	0.5
12	<b>C</b>	<b>42</b>	<b>Kat. 8</b>	78	8.0
13	<b>C</b>	<b>42</b>	<b>Kat. 9</b>	80	8.0
14	<b>D</b>	<b>43</b>	<b>Kat. 1</b>	0	0.5
15	<b>D</b>	<b>43</b>	<b>Kat. 2</b>	0	0.5
16	<b>F</b>	<b>44</b>	<b>Kat. 1</b>	39	0.5
17	<b>F</b>	<b>44</b>	<b>Kat. 2</b>	99	0.5
18	<b>F</b>	<b>44</b>	<b>Kat. 4</b>	78	0.5
19	<b>J</b>	<b>45</b>	<b>Kat. 1</b>	35	0.5
20	<b>J</b>	<b>45</b>	<b>Kat. 2</b>	96	0.5
21	<b>J</b>	<b>45</b>	<b>Kat. 4</b>	85	0.5
22	<b>P</b>	<b>46</b>	<b>Kat. 1</b>	39	0.5
23	<b>P</b>	<b>46</b>	<b>Kat. 2</b>	99	0.5
24	<b>P</b>	<b>46</b>	<b>Kat. 4</b>	78	0.5

Bei den Reaktionen von 1-Naphthylboronsäure **B** und 9-Phenanthrenboronsäure **C** konnten die Ausbeuten bei gleichen Reaktionsbedingungen, wie von LÜCKE<sup>[123]</sup> publiziert, reproduziert werden. Wird das Produkt **44** (Tab. 8, Lfd.-Nr. 16-18) betrachtet, so kann die Ausbeute von WIDDOWSON *et al.* (78%)<sup>[127]</sup> mit dem Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (**Kat. 4**) bei einem Achtel der Reaktionszeit und den hier angewendeten basischen Bedingungen reproduziert werden. Mit dem Sydnopalladiumkomplex (**Kat. 2**) kann die Ausbeute sogar noch um 20% gesteigert werden.

Somit kann nicht nur gezeigt werden, dass der Sydnonpalladiumkomplex **Kat. 2** eine sehr hohe katalytische Aktivität aufweist, sondern auch bei den hier gefundenen und angewendeten Reaktionsbedingungen vielseitig und gut anwendbar ist. Es können auch verschiedene neue Produkte unabhängig ihrer Größe und Aktivität wie **45** und **46** in hohen Ausbeuten (96% bzw. 99%) generiert werden (Tab. 8, Lfd.-Nr. 20 und 23).

#### 4.2.3 Reaktionen mit 1-Chlor-2,4,6-trinitrobenzol

1-Chlor-2,4,6-trinitrobenzol (**36**) ist eine Beispielverbindung für ein sehr elektronenarmes und ausgeprägt desaktiviertes Halogenid. Anhand dieses Halogenids soll gezeigt werden, dass auch bedeutend desaktivierte Systeme mit dem Sydnonpalladiumkomplex **Kat. 2** und mit dem Reaktionsgemisch **Kat. 1** ( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  und Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylat (**14**)) umsetzbar sind. Bei der 1-Chlor-2,4,6-trinitrobenzol (**36**) handelt es sich, begingt durch seine Struktur und die drei Nitrogruppen, um einen explosionsgefährlichen Stoff im Sinne des Sprengstoffgesetzes. Durch die sehr kleinen Einsatzmengen und durch die Verwendung in Lösung ist das Gefahrenpotential verschwindend gering.



**Schema 18:** Modellreaktion von 1-Chlor-2,4,6-trinitrobenzol (**36**) in der SUZUKI-MIYAUURA-Reaktion bei Verwendung von **Kat. 1** und **Kat. 2**.

Wie in Schema 18 abgebildet, wurde das 1-Chlor-2,4,6-trinitrobenzol (**36**) mit verschiedenen Boronsäuren **A**, **B**, **C** und **N** gekuppelt. In der folgenden Tabelle 9 sind die Ergebnisse dieser Reaktion dargestellt.

**Tabelle 9:** Ergebnisse aus der Synthese von 1-Chlor-2,4,6-trinitrobenzol (**36**) mit verschiedenen Boronsäuren.

Lfd.-Nr.	Boronsäure	Produkt	Katalysator	Ausbeute [%]
1	<b>A</b>	<b>47</b>	<b>Kat. 1</b>	54
2	<b>A</b>	<b>47</b>	<b>Kat. 2</b>	82
3	<b>B</b>	<b>48</b>	<b>Kat. 2</b>	35
4	<b>C</b>	<b>49</b>	<b>Kat. 2</b>	21
5	<b>N</b>	<b>50</b>	<b>Kat. 2</b>	60

Die Phenylboronsäure **A** wurde sowohl mit **Kat. 1** als auch mit **Kat. 2** umgesetzt. Die Ausbeuten von der Reaktion mit **Kat. 2** sind deutlich höher, als die der mit **Kat. 1**. Sie erreichen jedoch nicht die Ausbeute von 96%, die FARINA *et al.*<sup>[128]</sup> 1997 publizierten. Im Gegensatz zu der von FARINA *et al.*<sup>[128]</sup> durchgeführten Reaktion benötigen die hier angewendeten Katalysatoren **Kat. 1** und **Kat. 2** nur ein Drittel der Reaktionszeit und nur die Hälfte der Reaktionstemperatur. Bei Verlängerung der Reaktionszeit der Reaktion mit **Kat. 2** von 30 Min. auf 40 Min. kann die Ausbeute von FARINA *et al.* erzielt werden. Um zu zeigen, dass auch sterisch anspruchsvolle Substituenten an den stark desaktivierten Trinitroaromaten gekuppelt werden können, wurde dieser mit 1-Naphthalinboronsäure **B** und 9-Phenanthrenboronsäure **C** umgesetzt. Bei den Reaktionen wurde **Kat. 2** eingesetzt, da dieser Katalysator höhere Ausbeuten in kürzerer Zeit erzielt als **Kat. 1**. Bei beiden Reaktionen konnten Ausbeuten > 20% erreicht werden, welches auf die sterische Hinderung der aromatischen Systeme zurückzuführen ist. Des Weiteren soll mit der *iso*-Propylboronsäure **N** gezeigt werden, dass es auch möglich ist, aliphatische Boronsäuren mit **Kat. 2** umzusetzen. Die Verbindung **50** ist bereits lange bekannt, jedoch ohne Angaben von Ausbeuten publiziert worden. In dieser Arbeit wurde bei der Reaktion **50** in einer Ausbeute von 60% erhalten.

Durch die sehr guten Ausbeuten und die einfache Handhabung bei den Mono-, Di- und Trinitrobenzolverbindungen können der Sydnonpalladiumkomplex **19** und **Kat. 1** (Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) mit Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylat (**14**) einen effektiven neuen Zugang zu verschiedensten Sprengstoffen bieten. Durch die Modifizierung der Substituenten kann die Sauerstoffbilanz verbessert werden. Fehlt es in der Verbindung an Sauerstoff, so können nicht genug Gase entstehen und die Sprengkraft nimmt ab. Die Sauerstoffbilanz ist die Sauerstoffmenge (in Gew-%), die zur vollständigen Umsetzung des Sprengstoffs aus der Luft zugegeben werden muss. Dabei handelt es sich um eine negative Sauerstoffbilanz. Es wird von einer positiven Sauerstoffbilanz gesprochen, wenn nach vollständiger Umsetzung noch Sauerstoff vorhanden ist. Eine negative Sauerstoffbilanz steht für eine ungenügende Menge an



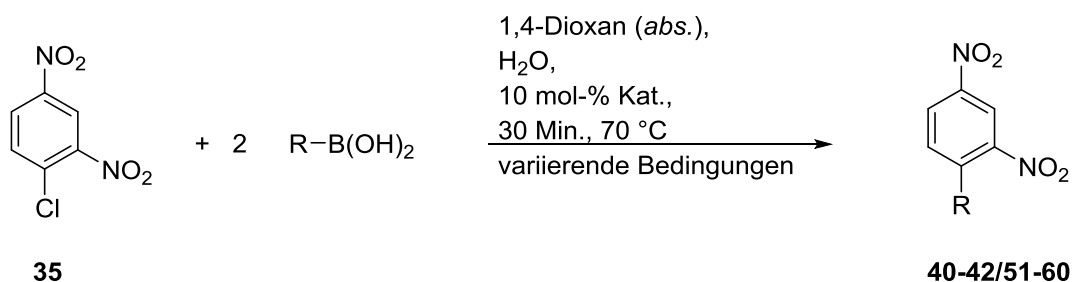
Sauerstoff. Um die Konzentration freiwerdender, giftiger Gase, wie Kohlenstoffmonoxid, möglichst klein zu halten oder gar zu vermeiden, ist eine positive Sauerstoffbilanz von Vorteil.<sup>[129,130]</sup>

### 4.3 Studien über die Parameter in SUZUKI-MIYAUURA-Reaktionen

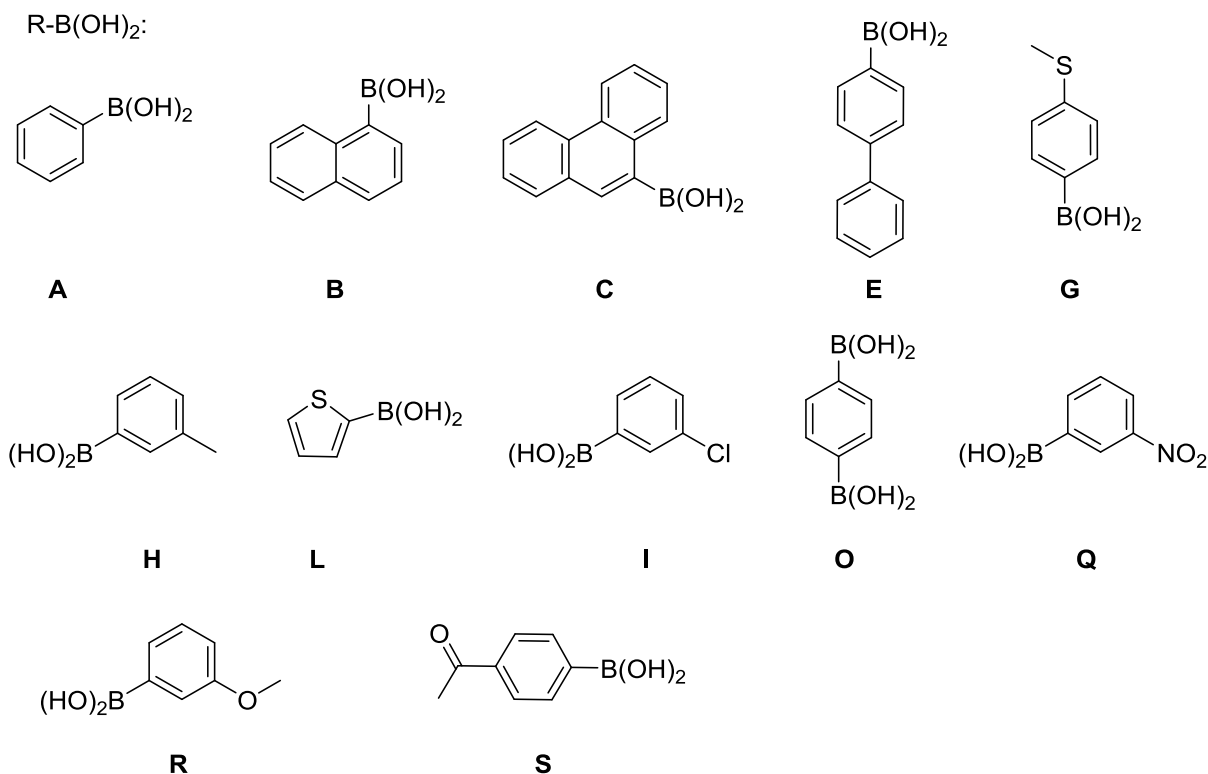
Die SUZUKI-MIYAUURA-Reaktion bietet viele Vorteile gegenüber anderen metallkatalysierten Reaktionen, es ist u. a. einfach, anorganische Nebenprodukte aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen. Mittlerweile besteht auch die Möglichkeit die Reaktion in Wasser<sup>[131]</sup> durchzuführen, das ist umweltfreundlicher und sehr leicht in der Handhabung. Leider ist dieser Prozess nur bei wasserlöslichen Reagenzien von Vorteil und kann daher in den hier angewendeten Reaktionen nicht durchgeführt werden. In den folgenden Abschnitten werden verschiedene Parameter der SUZUKI-MIYAUURA-Reaktion genauer untersucht, vorallem im Bezug auf die Verwendung des *N*-Phenylsydnonpalladiumkomplexes (**19**) und der Sydnon-4-carboxylate **14-18**.

#### 4.3.1 SUZUKI-MIYAUURA-Reaktionen bei verschiedenen pH-Werten

Da die Reaktionen mit dem Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylat (**14**) im basischen Milieu nicht so gut verliefen, wie erwartet, wurden verschiedene Parameter umgestellt, welche die Decarboxylierung dieser Substanzen unterstützen sollten. Säuren stellten sich dabei als Mittel der Wahl heraus. Die durchgeführte Modellreaktion ist in Schema 19 dargestellt und die verwendeten Katalysatoren, sowie Boronsäuren sind in Abbildung 9 bzw. Tabelle 2 aufgeführt.



**Schema 19:** Modellreaktion von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (**35**) bei unterschiedlichen pH-Werten.



**Abbildung 9:** In diesem Abschnitt verwendete Boronsäuren.

Durch die Zugabe von Eisessig fällt der pH-Wert von 8.6 auf 5.7 bei den Reaktionen mit 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (**35**) bzw. pH = 4.6 bei Reaktionen mit 2,5-Dibrom-3,4-dinitrothiophen (**21**). SUZUKI-MIYAUURA-Reaktionen, die ohne Base durchgeführt werden, sind bekannt.<sup>[132]</sup> Ein saures Reaktionsmedium stellt in diesen Reaktionen jedoch eine Rarität dar, da im Katalysezyklus zur Aktivierung der Boronsäuren in der Regel eine Base benötigt wird.<sup>[133]</sup> Qi *et al.* konnten in ihrer Arbeit ebenfalls in einem leicht sauren Milieu arbeiten, sie setzten dabei, bei einem pH-Wert von 6.5, Ameisensäure mit Boronsäuren und Halogeniden zu Carbonylkupplungsprodukten um.<sup>[134]</sup> Um zu überprüfen, ob die SUZUKI-MIYAUURA-Reaktionen bei unterschiedlichen pH-Werten durchführbar und erfolgreich sind, wurden im Folgenden Reaktionen bei variierenden pH-Werten durchgeführt. Wie in den Kapitel 4.1 und 4.2 gezeigt, liefert das Katalysatorsystem aus Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylat **14** (**Kat. 1**) bei der Reaktion mit einem pH-Wert von 8.6 nur geringe Ausbeuten von maximal 30% des Zielprodukts (Tab. 8, Lfd.-Nr. 1 und 11). Im Gegensatz zu den Katalysatoren **Kat. 3-6** ergaben die Reaktionen mit dem Sydnonpalladiumkomplex **19** (**Kat. 2**) ausgezeichnete nahezu quantitative Ausbeuten.<sup>[135]</sup> Bei einem pH-Wert von 8.6 stellte sich **Kat. 2** als der am besten geeignete Katalysator heraus.

**Tabelle 10:** Ausbeuten der Modellreaktion von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (**35**) mit Phenylboronsäure **A** mit den Katalysatoren **Kat. 1-6** bei verschiedenen pH-Werten. <sup>a</sup>Standardreaktionsbedingungen: 10 mol-% des Katalysators, 8 mL 1,4-Dioxan (*abs.*); Variationen: <sup>b</sup>2 mL H<sub>2</sub>O, <sup>c</sup>17 mmol AcOH und 2 mL H<sub>2</sub>O, <sup>d</sup>4.7 mmol Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 17 mmol AcOH und 2 mL H<sub>2</sub>O, <sup>e</sup>4.7 mmol Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, <sup>f</sup>6.1 mmol NaOAc, 4.7 mmol Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 2 mL H<sub>2</sub>O.

Lfd.-Nr.	Reaktionsbedingungen <sup>a</sup>	pH-Wert	Ausbeute [%]
1	<b>Kat. 1</b> , H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	6.5	37
2	<b>Kat. 1</b> , H <sub>2</sub> O, AcOH <sup>c</sup>	4.0	18
3	<b>Kat. 1</b> , H <sub>2</sub> O, AcOH, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>d</sup>	5.7	91
4	<b>Kat. 2</b> , H <sub>2</sub> O, AcOH <sup>c</sup>	4.0	15
5	<b>Kat. 2</b> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>e</sup>	-	<10
6	<b>Kat. 2</b> , H <sub>2</sub> O, AcOH, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>d</sup>	5.7	50
7	<b>Kat. 3</b> , H <sub>2</sub> O, AcOH, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>d</sup>	5.7	15
8	<b>Kat. 4</b> , H <sub>2</sub> O, AcOH, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>d</sup>	5.7	0
9	<b>Kat. 5</b> , H <sub>2</sub> O, AcOH, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>d</sup>	5.7	45
10	<b>Kat. 5</b> , H <sub>2</sub> O, AcOH <sup>c</sup>	4.0	<5
11	<b>Kat. 5</b> , H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	6.5	61
12	<b>Kat. 6</b> , H <sub>2</sub> O, AcOH, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>d</sup>	5.7	0

Um die besten Bedingungen für das Katalysatorsystem mit dem Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylat **14** (**Kat. 1**) zu finden, wurde der pH-Wert der Reaktionen durch die Zugabe von Essigsäure und Natriumcarbonat variiert (Tab. 10). Die Beifügung von keinem dieser Hilfsstoffe ergab bei einem pH-Wert der Reaktionslösung von pH = 6.5 eine Ausbeute von 37%. Die Zugabe von Essigsäure senkte den pH-Wert auf 4.0 und verminderte die Ausbeute beträchtlich auf 18%. Ausgezeichnete Ausbeuten (91%) wurden bei einem pH-Wert von 5.7 in Gegenwart von Essigsäure und Natriumcarbonat (1:1) erzielt. Im Gegensatz dazu ergab die Reaktion mit **Kat. 2** ohne Natriumcarbonat unter sauren Bedingungen oder ohne Zugabe von Wasser nur sehr geringe Ausbeuten (< 10%) bis gar keinen Umsatz. Die Katalysatoren **Kat. 3-6** zeigten entweder gar keinen Umsatz oder ergaben nur sehr geringe Ausbeuten bei einem pH-Wert von 5.7 (Lfd.-Nr. 6-12). Pd(OAc)<sub>2</sub> (**Kat. 5**), um ein Beispiel aufzuzeigen, zeigte keinen Umsatz als Katalysator in Essigsäure, bei einem pH-Wert von 4.0, während er bei einem pH-Wert von 6.5 mäßige Ausbeuten ergab.

Um aufzuzeigen, dass das Katalysatorsystem **Kat. 1** und die sauren Bedingungen auch bei unterschiedlich substituierten Boronsäuren anwendbar ist, wurden weitere Reaktionen mit verschiedenen Boronsäuren, die in Abbildung 9 bzw. Tabelle 2 aufgeführt sind, durchgeführt.

Die 1-Naphthylboronsäure **B** lieferte die Reaktion mit dem sauren Medium sehr gute Ausbeuten um 90% (Tab. 11, Lfd.-Nr. 1). Unter den gleichen Bedingungen ergab der Sydnonpalladiumkomplex **19** lediglich eine Ausbeute von 43%, während dieser bei basischen Bedingungen (pH = 8.6) 95% erzielte.

**Tabelle 11:** Ausbeuten der Modellreaktion von 1-Chlor-2,4-dinitrochlorbenzol (**35**) mit verschiedenen Boronsäuren bei einem pH-Wert von 5.7.

Lfd.-Nr.	Boronsäuren	Produkt	Katalysator	Ausbeute [%]
1	<b>B</b>	<b>41</b>	<b>Kat. 1</b>	91
2	<b>B</b>	<b>41</b>	<b>Kat. 2</b>	43
3	<b>C</b>	<b>42</b>	<b>Kat. 1</b>	91
4	<b>E</b>	<b>51</b>	<b>Kat. 1</b>	91
5	<b>G</b>	<b>52</b>	<b>Kat. 1</b>	89
6	<b>H</b>	<b>53</b>	<b>Kat. 1</b>	53
7	<b>K</b>	<b>54</b>	<b>Kat. 1</b>	86
8	<b>L</b>	<b>55</b>	<b>Kat. 1</b>	94
9	<b>I</b>	<b>56</b>	<b>Kat. 1</b>	52
10	<b>O</b>	<b>57</b>	<b>Kat. 1</b>	80
11	<b>Q</b>	<b>58</b>	<b>Kat. 1</b>	53
12	<b>R</b>	<b>59</b>	<b>Kat. 1</b>	65
13	<b>S</b>	<b>60</b>	<b>Kat. 1</b>	73

Im sauren Medium ist die Bildung von 1-(2,4-Dinitrophenyl)phenanthren (**42**) mit **Kat. 1** noch besser als bei basischen Bedingungen mit **Kat. 2** (vgl. Tab. 8, Lfd.-Nr. 11). Dabei konnte mit **Kat. 1** im Sauren eine Ausbeute von 91% und mit **Kat. 2** im basischen von 80% erzielt werden. Unter diesen Bedingungen wurde u. a. 3'-Methyl-2,4-dinitro-1,1'-biphenyl (**53**) in moderaten Ausbeuten dargestellt. 2,4-Dinitro-1,1':4',1''-terphenyl (**51**), 2',4'-Dinitro-[1,1'-biphenyl]-4-thiol (**52**), 2,4-Dinitro-4'-(trifluormethoxy)-1,1'-biphenyl (**54**), 2-(2,4-Dinitrophenyl)thiophen (**55**) und 2,2'',4,4''-Tetranitro-1,1',4,1''-terphenyl (**57**) konnten in sehr guten Ausbeuten (80-94%) erhalten werden. 3'-Chlor-2,4-dinitro-1,1'-biphenyl (**56**) konnte nur in moderaten 52% erhalten werden. Die geringe Ausbeute an **56** kann neben den üblichen Nebenreaktionen, wie der Protodeboronierung und der Kupplungsreaktion von den Boronsäuren an den Boronsäurefunktionalitäten, sowie der Möglichkeit einer SUZUKI-MIYaura-Reaktion zwischen den einzelnen 3-Chlorboronsäuren **I** liegen. 2,3',4-Trinitro-1,1'-biphenyl (**58**), 3'-Methoxy-2,4-dinitro-1,1'-biphenyl (**59**), 1-(2',4'-Dinitro-[1,1'-biphenyl]-4-yl)ethan-1-on (**60**)

konnten in guten Ausbeuten von 53%, 65% und 73% erhalten werden. Die Ausbeuten sind in der Größen der Boronsäuren und den Einflüssen ihrer Substituenten begründet.

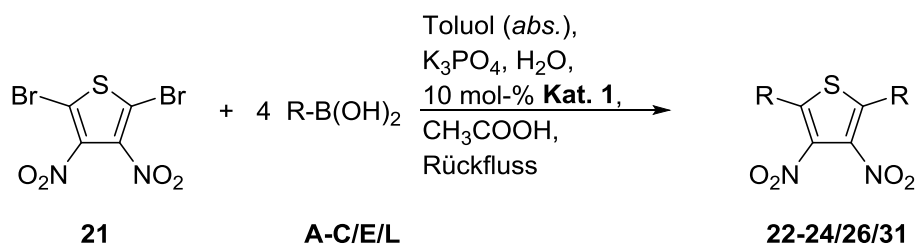
Zusätzlich wurde die Rolle des Natriumacetats in der Reaktion untersucht. Es wurde eine Reihe von Reaktionen mit 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (**35**) und Phenylboronsäure **A** in Gegenwart des Sydnonpalladiumkomplexes **19** (**Kat. 2**) durchgeführt, um **40** darzustellen. Als Modellreaktion wurde an dieser Stelle ebenfalls, die in Schema 19 dargestellte Reaktion durchgeführt.

**Tabelle 12:** Ausbeuten der Modellreaktion von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (**35**) mit Phenylboronsäure **A**, **Kat. 2** und Natriumacetat bei verschiedenen Bedingungen.

Lfd.-Nr.	Reaktionsbedingungen	pH-Wert	Ausbeute [%]
1	NaOAc	-	16
2	NaOAc, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-	17
3	NaOAc, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O, AcOH	5.9	68
4	NaOAc, H <sub>2</sub> O	8.3	93
5	NaOAc, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	8.1	> 99

Die besten Ergebnisse wurden in Gegenwart von Natriumcarbonat, Natriumacetat und Wasser erzielt (Tab. 12, Lfd.-Nr. 5). Diese Bedingungen stellen eine Alternative zu denen bei basischen Bedingungen, die nur durch Natriumcarbonat eingestellt werden, dar. Aus Tabelle 10 und 12 (Lfd.-Nr. 1 und 2) kann zusätzlich erkannt werden, dass die Anwesenheit von Wasser notwendig für einen positiven Verlauf der Reaktion ist. Bei diesen Reaktionen ist es auch nicht möglich einen exakten pH-Wert zu bestimmen. Bei dem Zusatz von Natriumacetat und Wasser (93%) kann eine signifikante Ausbeutensteigerung im Vergleich zur Reaktion mit Natriumcarbonat und Wasser (80%) festgestellt werden. So kann festgestellt werden, dass in der Reaktionslösung Acetat von Vorteil ist, jedoch nicht in sehr großen Mengen, wie an der Reaktion mit Natriumcarbonat, Natriumacetat, Essigsäure und Wasser (68%) beobachtet werden kann. Die hier durchgeführten SUZUKI-MIYAUURA-Reaktionen bei unterschiedlichen pH-Werten wiesen keinen Abfall der pH-Werte im Laufe der Reaktion auf.

Die Reaktionen von 2,5-Dibrom-3,4-dinitrothiophen (**21**) unter Zugabe von **Kat. 1** und Eisessig hatten eine pH-Wert-Senkung auf 4.6 zur Folge. Auch bei diesem geringen pH-Wert konnten mit **Kat. 1** gute Ausbeuten erzielt werden. Die Modellreaktion ist in Schema 20 dargestellt und die eingesetzten Boronsäuren mit den dazu gehörigen Ausbeuten sind in Tabelle 13 aufgeführt.



**Schema 20:** Modellreaktion von 2,5-Dibrom-3,4-dinitrothiophen (**21**) mit verschiedenen Boronsäuren bei pH = 4.6.

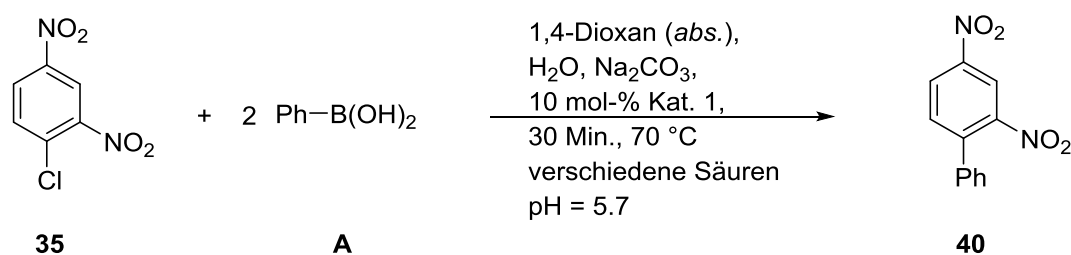
**Tabelle 13:** Ergebnisse aus der Reaktion von verschiedenen Boronsäuren mit 2,5-Dibrom-3,4-dinitrothiophen (**21**) unter Zusatz von **Kat. 1** und CH<sub>3</sub>COOH.

Lfd.-Nr.	Boronsäure	Produkt	Ausbeute [%]	Reaktionszeit [h]
1	<b>A</b>	<b>22</b>	75	24
2	<b>B</b>	<b>23</b>	66	48
3	<b>C</b>	<b>24</b>	52	72
4	<b>E</b>	<b>26</b>	44	48
5	<b>L</b>	<b>31</b>	49	24

Die Kupplung von 2,5-Dinitro-3,4-dibromthiophen (**21**), welches durch die beiden Nitrogruppen in der  $\beta$ -Position sehr stark deaktiviert ist, weist in der Reaktion bei pH = 4.6 mit **Kat. 1** und den verschiedenen aromatischen Boronsäuren sehr gute Ausbeuten auf. Die unterschiedlichen Reaktionszeiten bei dieser Reaktion sind, wie bei den Reaktionen im Basischen (Kap. 4.1), den Substituenten der Boronsäure geschuldet. Diese benötigen je nach Größe und Reaktivität eine höhere Reaktionszeit um auf vergleichbare Reaktionszeiten zu kommen.

#### 4.3.2 Einfluss verschiedener Säuren auf die SUZUKI-MIYAJI-REAKTION

Die SUZUKI-MIYAJI-Reaktionen wurden bei variierenden Bedingungen (Kap. 4.3.1) bisher nur bei der Anwendung von Essigsäure als Säure betrachtet. Um den Einfluss der Säure auf die Reaktion zu überprüfen, wurde die entsprechende Modellreaktion von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (**35**) mit Phenylboronsäure **A** durch die Zugabe verschiedener Säuren bei einem pH-Wert von 5.7 durchgeführt (Schema 21). Die entsprechenden Säuren, deren Mengen, sowie die Ergebnisse sind in Tabelle 14 aufgeführt. Es wurden verschiedene organische und anorganische Säuren eingesetzt.



**Schema 21:** Modellreaktion 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (**35**) mit Phenylboronsäure **A** und **Kat. 1** bei der Zugabe verschiedener Säuren.

Da die Katalysatoren eine pH-Wert-Abhängigkeit aufweisen und empfindlich gegenüber stark sauren bzw. stark basischen Medien sind, muss darauf geachtet werden, dass vor allem die Säuren mit kleinem pKs-Wert sehr vorsichtig zu der Reaktionslösung gegeben werden, dieses trifft bspw. auf die Salzsäure zu.

**Tabelle 14:** Ausbeuten der Modellreaktion von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (**35**) mit Phenylboronsäure **A**, **Kat. 1** und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bei der Zugabe verschiedener Säuren.

Lfd.-Nr.	Säure	Ausbeute [%]
1	Ameisensäure	0
2	Propionsäure	90
3	Pentansäure	89
4	Oxalsäure	65
5	Citronensäure wasserfrei	85
6	Phosphorsäure	93
7	Schwefelsäure	62
8	Salzsäure	55
9	Chlorsulfonsäure	0
10	Toluolsulfonsäure	85
11	Benzoessäure	0
12	Benzoessäure gelöst EtOH	0

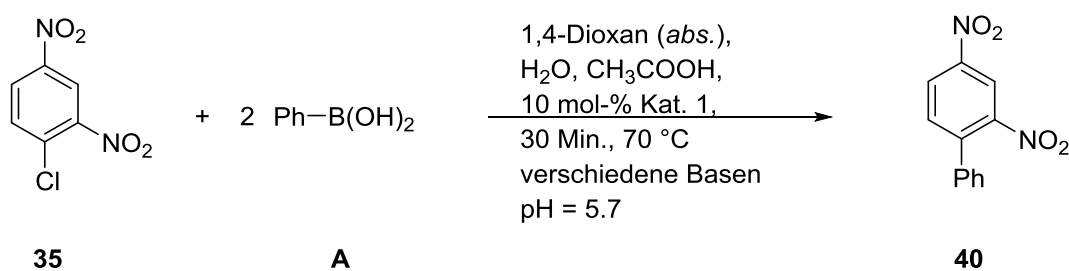
Die Ergebnisse in Tabelle 14 zeigen, dass auch andere Säuren zu der Reaktion gegeben werden können. Propionsäure ist ebenso gut für die Reaktion geeignet wie die Essigsäure und führt zu ähnlichen Ergebnissen (90%). Auch Mineralsäuren wie Phosphorsäure, Schwefelsäure und Salzsäure führen zu guten bis sehr guten Ausbeuten (Tab. 14, Lfd.-Nr. 6-8), obwohl diese den Katalysator leicht zersetzen könnten. Die Reaktion, die mit Ameisensäure (Tab. 14, Lfd.-Nr. 1) versetzt wurde, führte nicht zum gewünschten Produkt. Die Base setzte sich mit der Säure zu Natriumformiat um, welches direkt ausfiel. Dass kein Umsatz stattfand, kann zum einen am

ausfallenden Natriumformiat, zum anderen an der Reaktivität der Säure liegen, welche den Katalysatorkomplex zersetzen kann. Dieses wird auch bei der Reaktion mit der Chlorsulfonsäure der Fall sein (Tab. 14, Lfd.-Nr. 9). Auch wiederholte Versuche bestätigen, dass in den Reaktionen mit beiden Säuren kein Umsatz stattfindet. Im Gegensatz dazu ergeben die Reaktionen mit Toluolsulfonsäure eine Ausbeute von 85% (Tab. 14, Lfd.-Nr. 10), welches darauf schließen lässt, dass der Rest an der Säuregruppe entscheidend ist. Aromatische Säuren, wie die Benzoesäure, führen wiederum nicht zum gewünschten Produkt, da diese unlöslich im Reaktionsmedium ist. Auch als ethanolische Lösung findet kein Umsatz in der Reaktion statt (Tab. 14, Lfd.-Nr. 11 und 12).

Im Reaktionsmedium liegt höchstwahrscheinlich ein Puffersystem bestehend aus der entsprechenden Säure und dem Natriumcarbonat vor, welches den pH-Wert bei 5.7 stabilisiert. Die Boronsäure an sich weist in Dioxan und Wasser einen pH-Wert von 6.1 auf, was ebenfalls zur Variation des pH-Wert führen könnte. Wie in Kapitel 4.3 bereits erwähnt, zeigten auch die hier durchgeführten SUZUKI-MIYAUURA-Reaktionen keinen Abfall der pH-Werte im Verlauf der Reaktion.

### 4.3.3 Einfluss verschiedener Basen auf die SUZUKI-MIYAUURA-Reaktion

Da auch die Basen einen Einfluss auf den Reaktionsverlauf nehmen können, wurden in diesem Abschnitt verschiedene Basen auf die Modellreaktion, die in Schema 22 dargestellt ist, angewendet.



**Schema 22:** Modellreaktion von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (**35**) mit Phenylboronsäure **A** und **Kat. 1** bei der Zugabe verschiedener Basen.

Da die Katalysatoren pH-wertabhängig und empfindlich gegenüber stark sauren bzw. stark basischen Medien sind, muss darauf geachtet werden, dass vor allem Basen, wie Natriumhydroxid, sehr vorsichtig zu der Reaktionslösung gegeben werden. In Tabelle 15 sind die eingesetzten Basen und die entsprechenden Ausbeuten aufgeführt.



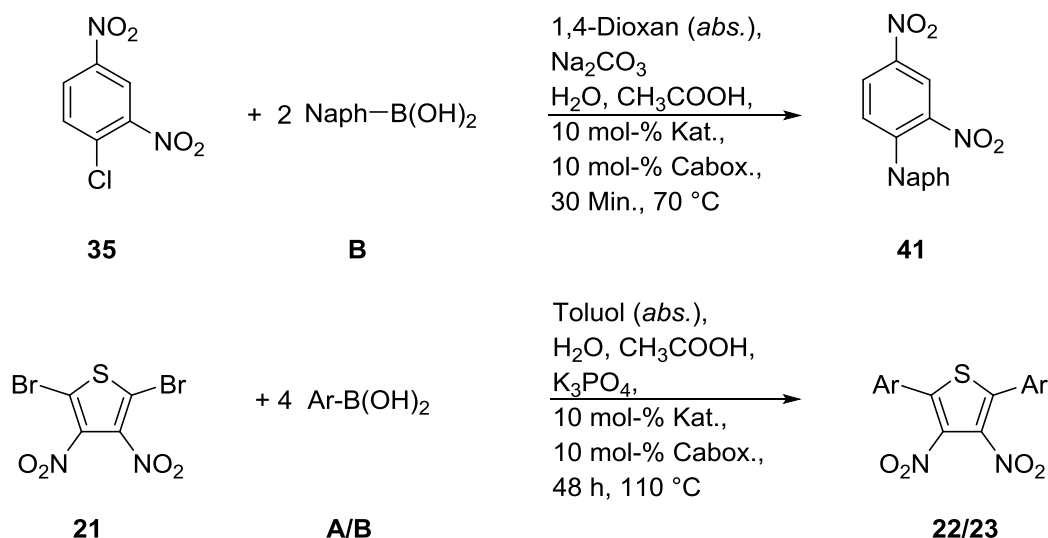
**Tabelle 15:** Ausbeuten der Modellreaktion von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (**35**) mit Phenylboronsäure **A**, **Kat. 1** und Essigsäure beim Zusatz verschiedener Basen.

Lfd.-Nr.	Base	Ausbeute [%]
1	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	91
2	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0
3	NaOH	0
4	NaOAc	90

Bei den hier durchgeführten Reaktionen, bei einem pH-Wert von 5.7, erweisen sich Natriumcarbonat und Natriumacetat als die besten Basen. Kaliumphosphat (Tab. 15, Lfd.-Nr. 2) zeigt ohne Säurezugabe gute Ausbeuten bei den Reaktionen mit 2,5-Dibrom-3,4-dinitrothiophen (**21**) (s. Kapitel 4.1), bei den hier durchgeführten Reaktionen führt die Base nicht zum gewünschten Umsatz. Natriumhydroxid (Tab. 15, Lfd.-Nr. 3) ist trotz vorsichtiger Zugabe für die Reaktion ungeeignet. Eine Möglichkeit diese in die Reaktion einzubringen und einen positiven Verhalten zu erzielen, wäre das Natriumhydroxid vorab mit der Säure und dem Wasser zu vermengen. Aber auch hierbei kann die Basizität des Natriumhydroxids der Pufferwirkung überwiegen.

#### 4.3.4 Einfluss von verschiedenen Palladiumkomplexen in Verbindung mit den Sydnon-4-carboxylaten

Die SUZUKI-MIYaura-Reaktionen mit Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylat (**14**) in sauren Medien haben gute, z. T. sehr gute Ausbeuten erbracht. Um die Reaktion bei den vorherrschenden Bedingungen und den Einfluss der Palladiumkomplexe bzw. den des Sydnon-4-carboxylats **14** auf den Palladiumkomplex eingehender zu untersuchen, wurden in diesem Abschnitt verschiedene Palladiumkomplexe mit dem Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylat (**14**) in Reaktion gebracht. Dazu wurde die Modellreaktionen, die in Schema 23 dargestellt sind, sowohl mit 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (**35**) und 1-Naphthylboronsäure **B** als auch mit 2,5-Dibrom-3,4-dinitrothiophen (**21**) und Phenylboronsäure **A** bzw. 1-Naphthylboronsäure **B** durchgeführt. Als Palladiumkomplexe wurden Pd(OAc)<sub>2</sub> (**Kat. 5**), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**Kat. 6**) und Pd(dba)<sub>2</sub> (**Kat. 7**) verwendet.



**Schema 23:** Modellreaktionen von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (**35**) mit 1-Naphthylboronsäure **B** (oben), sowie von 2,5-Dibrom-3,4-dinitrothiophen (**21**) mit Phenylboronsäure **A** bzw. 1-Naphthylboronsäure **B** (unten) in Anwesenheit des Lithium-*N*-phenylsydn-4-carboxylats (**14**) und verschiedenen Palladiumkomplexen.

Die Ausbeuten der durchgeführten Reaktionen sind in Tabelle 16 und 17 zu finden.

**Tabelle 16:** Ausbeuten der Modellreaktion von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (**35**) mit 1-Naphthylboronsäure **B** unter Zugabe von **Kat. 5-6** bei Anwesenheit von Lithium-*N*-phenylsydn-4-carboxylat (**14**) bei einem pH-Wert von 5.7; bei den Reaktionen entsteht jeweils Produkt **40**.

Lfd.-Nr.	Kat.	Ausbeute [%]
1	<b>Kat. 5</b>	45
2	<b>Kat. 6</b>	33
3	<b>Kat. 7</b>	60

Im Vergleich mit dem Katalysatorgemisch aus  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  und Lithium-*N*-phenylsydn-4-carboxylat (**14**) (**Kat. 1**) liefern die anderen hier eingesetzten Palladiumkomplexe mit dem Sydn-4-carboxylat **14** deutlich geringere Ausbeuten. Werden allerdings die Ergebnisse im Sauren (pH = 5.7) von  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (**Kat. 5**) in Kombination mit dem Sydn-4-carboxylat **14** mit den Ausbeuten aus den Reaktionen von  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (**Kat. 5**) im Basischen (pH = 8.6) ohne das Carboxylat **14** verglichen, so ist eine Ausbeutensteigerung zu erkennen. Im Basischen konnte bei der Reaktion von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (**35**) eine Ausbeute von 42% und bei den Reaktionen von 2,5-Dibrom-3,4-dinitrothiophen (**21**) mit Phenylboronsäure **A** bzw. Naphthylboronsäure **B** Ausbeuten von 31% bzw. 25% erzielt werden. Wie in Kapitel 4.3.1 gezeigt, kann kein Umsatz im Sauren bei pH = 4.0 oder pH = 5.7 verzeichnet werden, wenn nur die Palladiumkomplexe **Kat. 5-7** eingesetzt werden. So kann die Annahme bestätigt werden, dass

das Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylat (**14**) einen Einfluss auf den Palladiumkomplex und die dadurch katalysierte Reaktion haben muss.

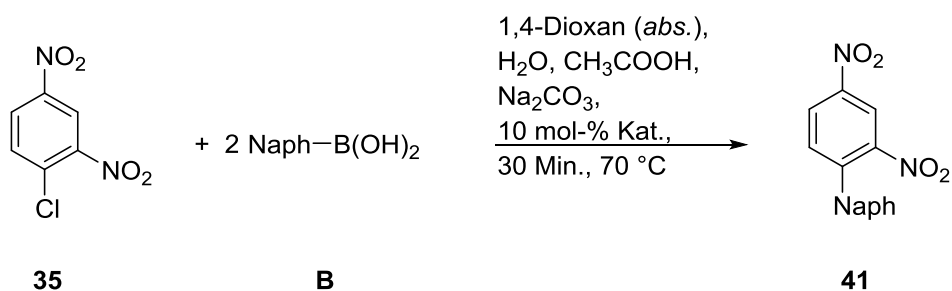
**Tabelle 17:** Ausbeuten der Modellreaktion von 2,5-Dibrom-3,4-dinitrothiophen (**21**) mit Phenylboronsäure **A** bzw. 1-Naphthylboronsäure **B** unter Zugabe von **Kat. 5-6** bei Anwesenheit von Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylat (**14**) bei einem pH-Wert von 5.7.

Lfd.-Nr.	Kat.	Produkt	Ausbeute [%]
1	<b>Kat. 5</b>	<b>22</b>	41
2	<b>Kat. 1</b>	<b>23</b>	91
3	<b>Kat. 5</b>	<b>23</b>	30
4	<b>Kat. 6</b>	<b>23</b>	25
5	<b>Kat. 7</b>	<b>23</b>	60

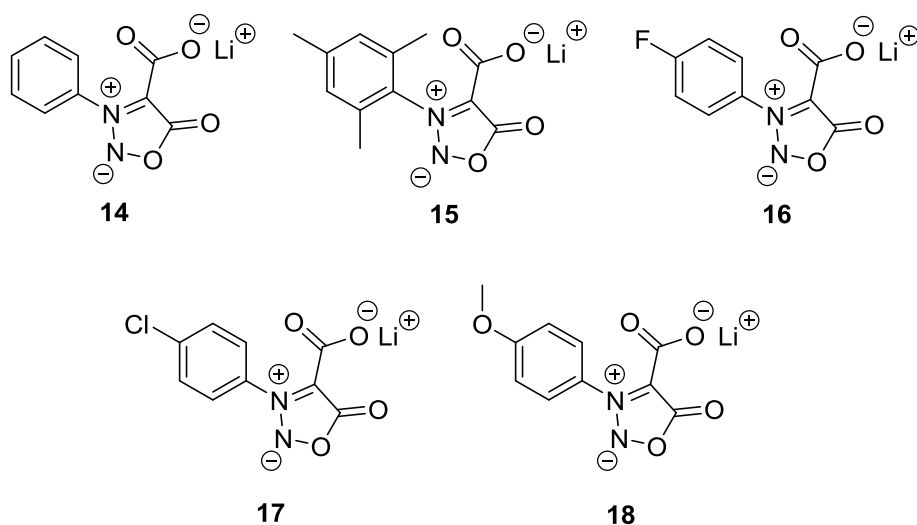
Des Weiteren fällt auf, dass die Reaktionen mit den Palladium(II)komplexen, **Kat. 5** und **Kat. 6**, deutlich geringere Ausbeuten aufweisen als die Reaktionen mit den Palladium(0)komplexen, **Kat. 1** und **Kat. 7**. Unter der Voraussetzung, dass sich durch die Decarboxylierung des Sydnon-4-carboxylats *in situ* ein Carben bildet, welches sich an das Palladium im Komplex anlagert, scheint die Oxidationsstufe des Palladiums eine große Rolle dabei zu spielen. Die sterische Hinderung an den Zentralatomen der Komplexe kann hierbei außer Acht gelassen werden, da die Liganden des Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> größer sind als bspw. die des Pd(OAc)<sub>2</sub>.

#### 4.3.5 Einfluss verschiedener Carboxylate

Neben den Palladiumkomplexen sind auch die Liganden, in diesem Fall die Sydnon-4-carboxylate variabel. Da sich der Einsatz des Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylats (**14**) als Ligand als sehr effizient herausgestellt hat, wurden sowohl verschiedene Sydnon-4-carboxylate als auch andere Carboxylate in Vergleichsreaktionen verwendet. Im Folgenden wurde dafür die Modellreaktion von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (**35**), 1-Naphthylboronsäure **B** und einem der Carboxylate aus Abbildung 10 bzw. 11 durchgeführt (Schema 24).



**Schema 24:** Modellreaktion von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (**35**) mit 1-Naphthylboronsäure **B** und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> mit verschiedenen Carboxylaten.



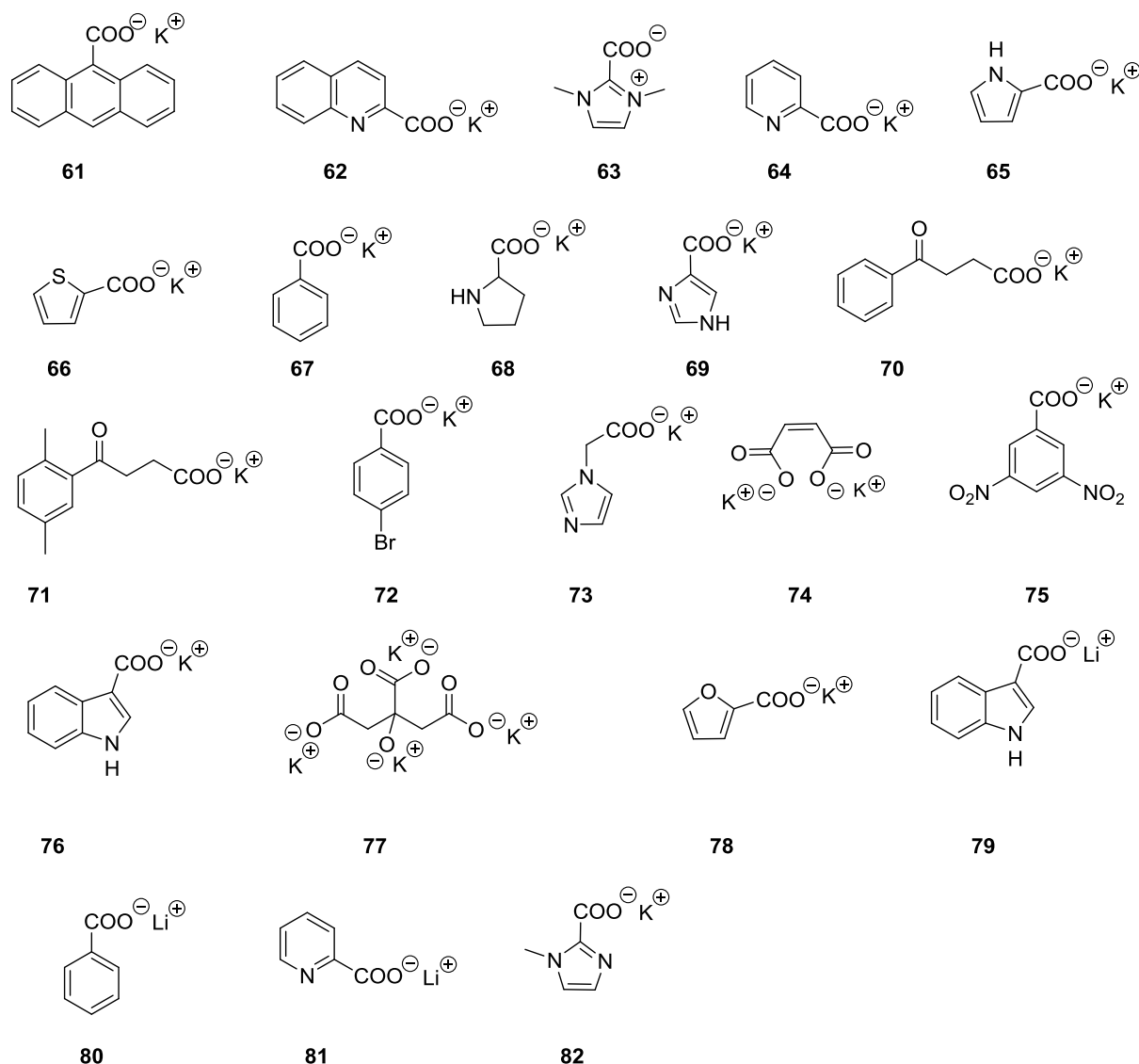
**Abbildung 10:** Verwendete Sydnon-4-carboxylate bei der Modellreaktion von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (**35**) mit 1-Naphthylboronsäure **B** und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.

**Tabelle 18:** Ausbeuten der Modellreaktion von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (**35**) mit 1-Naphthylboronsäure **B**. **Kat. 4** wurde mit verschiedenen Carboxylaten versetzt und bei sauren Bedingungen in Reaktion gebracht.

Lfd.-Nr.	Carboxylat	Ausbeute [%]
1	<b>14</b>	91
2	<b>15</b>	0
3	<b>16</b>	52
4	<b>17</b>	48
5	<b>18</b>	42

Im Vergleich mit Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylat (**14**) schnitten die anderen verwendeten Sydnon-4-carboxylate schlecht ab. Beim Lithium-*N*-mesitylsydnon-4-carboxylat (**15**) konnte kein Umsatz festgestellt werden, welches durch Wiederholungsreaktionen bestätigt wurde. Im sterisch anspruchsvollen Mesitylrest kann ein Grund gefunden werden, der zum Versagen des Katalysatorsystems geführt hat. Im Katalysatorgemisch ist auch Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>,

welches in den Reaktionen aus Abschnitt 4.3.1 bei einem sauren pH-Wert von 5.7 ebenfalls keinen Umsatz zeigte. Unter der Voraussetzung, dass sich durch die Decarboxylierung des Sydnon-4-carboxylats *in situ* ein Carben bildet, welches sich an das Palladium im Komplex anlagert, ist der Mesitylrest sterisch zu anspruchsvoll, um sich zwischen die Triphenylphosphinreste zu setzen und das Palladium zu erreichen. So wird das *N*-Mesitylsydnon-4-carben durch das Wasser in der Reaktionslösung wahrscheinlich reprotoniert und der Palladiumkomplex in dem sauren Medium zersetzt.



**Abbildung 11:** Verwendete Carboxylate in der Modellreaktion mit von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (**35**) mit 1-Naphthylboronsäure **B** und (PdPPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.

Um zu überprüfen, ob die sauren Bedingungen der SUZUKI-MIYAUURA-Reaktion nur Anwendung bei den Sydnon-4-carboxylaten finden, wurden die in Abbildung 11 aufgezeigten Carboxylate in der Modellreaktion (Schema 24) verwendet. Die dargestellten Carboxylate

wurden über verschiedene Wege generiert. Die Carboxylatgruppe kann mittels Trockeneis oder Dimethylcarbonat in das Molekül eingeführt werden, wobei es beim Dimethylcarbonat auch zur gleichzeitigen Methylierung kommt. Die Carboxylate können aber auch durch die entsprechenden Verseifungen der Carbonsäuren oder Carbonsäureester erhalten werden. Bei den hier durchgeführten Carboxylierungsreaktionen konnten sehr gute bis z. T. quantitative Ausbeuten erzielt werden. Da die entstandenen Carboxylatprodukte in Abbildung 11 lediglich als Reagenz für die hier durchgeführten Reaktionen und als Vergleich für die Sydnon-4-carboxylate dienen sollen, wird auf die Reaktionen und die entsprechenden Ausbeuten nicht weiter eingegangen.

**Tabelle 19:** Ausbeuten der Modellreaktion von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (**35**) mit 1-Naphthylboronsäure **B. Kat. 4** wurde mit verschiedenen Carboxylaten versetzt und bei sauren Bedingungen in Reaktion gebracht.

Lfd.-Nr.	Carboxylat	Ausbeute [%]	Lfd.-Nr.	Carboxylat	Ausbeute [%]
1	<b>61</b>	20	12	<b>72</b>	45
2	<b>62</b>	68	13	<b>73</b>	9
3	<b>63</b>	66	14	<b>74</b>	19
4	<b>64</b>	60	15	<b>75</b>	35
5	<b>65</b>	56	16	<b>76</b>	40
6	<b>66</b>	0	17	<b>77</b>	15
7	<b>67</b>	41	18	<b>78</b>	49
8	<b>68</b>	0	19	<b>79</b>	42
9	<b>69</b>	59	20	<b>80</b>	45
10	<b>70</b>	28	21	<b>81</b>	67
11	<b>71</b>	21	22	<b>82</b>	62

Aus Tabelle 19 kann entnommen werden, dass die Carboxylate, welche zur Klasse der PCCMBs gezählt werden können, gute bis sehr gute Ausbeuten liefern. Das Dimethylimidazol-2-carboxylat (**63**) liefert bspw. eine Ausbeute von 66% (Tab. 19, Lfd.-Nr. 3). Andere Carboxylate, welche aliphatische Reste aufweisen, wie **74** und **77** (Tab. 19, Lfd.-Nr. 13 und 17) liefern Ausbeuten um 10%. Auch cyclische, nicht aromatische Carboxylate wie das Thiophen-2-carboxylat (**66**) oder Pyrrolidin-2-carboxylat (**68**) führen zu geringem bis keinem Umsatz in der Reaktion (Tab. 19, Lfd.-Nr. 6 und 8). Die anderen hier eingesetzten Carboxylate, wie Kalium-3,5-dinitrobenzoat (**75**) und Lithiumbenzoat (**80**) ergaben in den durchgeführten Reaktionen Ausbeuten von < 45% (Lfd.-Nr. 15 und 20)

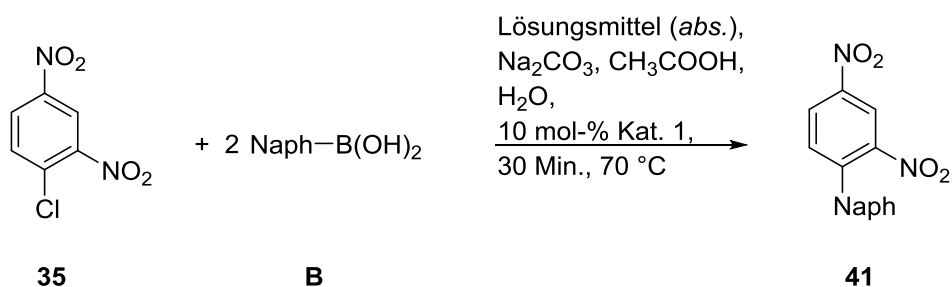
#### 4.3.6 Einfluss der Lösungsmittel in der SUZUKI-MIYAJI-REAKTION

Zusätzlich zu den Katalysatoren, Säuren und Basen kann das Lösungsmittel, welches in der Reaktion verwendet wird, einen beträchtlichen Einfluss auf die Kupplungsreaktion haben. Solvationseffekte haben einen sehr starken Einfluss auf die Reaktivität von Carbenen, dieses zeigte schon KNORR bei seinen Untersuchungen an Diphenylcarbenen.<sup>[136]</sup> Wie in Kapitel 1.4 erläutert, sollten bei der Reaktion aprotische Lösungsmittel eingesetzt werden. Im Folgenden wird mittels zweier Modellreaktionen dargestellt, wie unterschiedlich der Einfluss durch verschiedene Lösungsmittel auf die Reaktion sein kann. In der ersten Modellreaktion wurde das desaktivierte 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (**35**) mit 1-Naphthylboronsäure **B** umgesetzt. Bei den in diesem Kapitel durchgeführten Reaktionen wurden als absolutierte Lösungsmittel 1,4-Dioxan, Toluol, 1,2-Dichlorethan und 3-Pentanon verwendet. Diese Lösungsmittel werden häufig in Katalysereaktionen verwendet und decken ein breites Spektrum der Polarität ab. In Tabelle 20 sind die entsprechenden Lösungsmittelparameter in Bezug auf ihre Polarität  $E_T(30)$  [kcal/mol] bzw. die normierten Werte  $E_T^N$  aufgeführt.<sup>[137]</sup>

**Tabelle 20:** Empirische Parameter der Lösungsmittelpolarität  $E_T(30)$  [kcal/mol] und die normierten Werte  $E_T^N$ , die aus den langwelligen UV/VIS-Absorptionsbanden der solvatochromen Farbstoffe der Betaine des Pyridin-*N*-phenoxids ermittelt wurden. Messparameter: 25 °C und 1 bar.<sup>[137]</sup>

Lösungsmittel	$E_T(30)$ [kcal/mol]	$E_T^N$
1,4-Dioxan	36.0	0.164
Toluol	33.9	0.099
1,2-Dichlorethan	41.3	0.327
3-Pentanon	39.3	0.265

Aus der oben aufgeführten Tabelle 20 kann entnommen werden, dass die Polaritäten der verwendeten Lösungsmittel zwischen 34 und 41 kcal/mol liegen. Die normierten Polaritäten  $E_T^N$  zeigen eine größere Differenz zwischen den einzelnen Lösungsmitteln, die sich auch in den nachfolgenden Reaktionen widerspiegelt. Je größer der Wert der normierten Polarität  $E_T^N$  ist, desto polarer ist das Lösungsmittel.



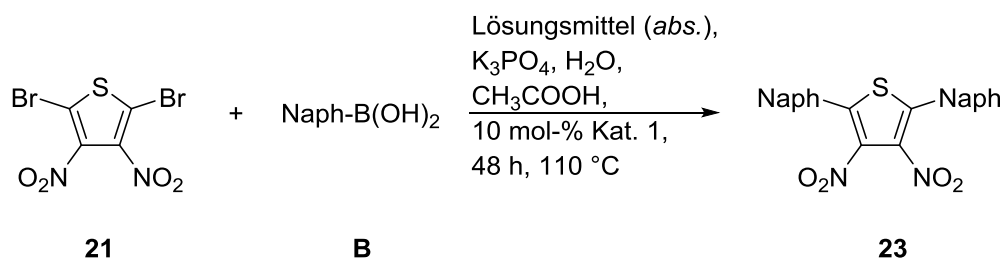
**Schema 25:** Erste Modellreaktion zum Einfluss von Lösungsmitteln auf die SUZUKI-MIYAUURA-Reaktion.

Die erste Modellreaktion (Schema 25) zeigt sehr gute Ausbeuten von 91% bei der Verwendung von 1,4-Dioxan, Tab. 21, Lfd.-Nr. 1. Die Ausbeuten sinken jedoch bei steigender Polarität der Lösungsmittel, so kann mit 3-Pentanon 60% und mit 1,2-Dichlorethan lediglich eine Ausbeute von 45% erzielt werden. Bei der Verwendung von Toluol als Lösungsmittel kann keine Umsetzung festgestellt werden. Dieses könnte darin begründet sein, dass das Lösungsmittel zu unpolar für diese Reaktion ist.

**Tabelle 21:** Variierte Lösungsmittel mit den entsprechenden Ausbeuten aus der ersten Modellreaktion.

Lfd.-Nr.	Lösungsmittel	Ausbeute [%]
1	1,4-Dioxan	91
2	Toluol	0
3	1,2-Dichlorethan	45
4	3-Pentanon	60

Bei der zweiten Modellreaktion in Schema 26 mit 2,5-Dibrom-3,4-dinitrothiophen (**21**) kann genau das Gegenteil festgestellt werden, mit Toluol sind sehr gute Ausbeuten (80%) erzielbar, wohingegen mit Dioxan jedoch keine Umsetzung erfolgte. Mit 3-Pentanon und 1,2-Dichlorethan konnten vergleichbare Ausbeuten erzielt werden wie in der ersten Modellreaktion, 65% und 43%.



**Schema 26:** Zweite Modellreaktion zum Einfluss von Lösungsmitteln auf die Kupplungsreaktion.



**Tabelle 22:** Variierte Lösungsmittel mit den entsprechenden Ausbeuten aus der zweiten Modellreaktion.

Lfd.-Nr.	Lösungsmittel	Ausbeute [%]
1	1,4-Dioxan	0
2	Toluol	80
3	1,2-Dichlorethan	43
4	3-Pentanon	65

Die entstandenden Produkte aus den Reaktionen mit 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (**35**), wie dem 1-(2,4-Dinitrophenyl)-naphthalin (**41**), stellen sich als eine zähflüssige Masse dar. Erst nach langem Trocknen am Hochvakuum bei 50 °C kann der Feststoff erhalten werden. Über Messungen mittels TGA und NMR-Spektroskopie konnte nachgewiesen werden, dass die zähflüssige Masse in der Anlagerung des 1,4-Dioxans an das Produkt begründet ist. Das 1,4-Dioxan ist bei Atmosphärendruck erst bei Temperaturen > 175 °C vom Produkt abspaltbar. Das Verhalten vom Toluol an Produkten des 2,5-Dibrom-3,4-dinitrothiophens (**21**) ist vergleichbar mit dem des 1,4-Dioxans.<sup>[123]</sup> Die Lösungsmittel können daher einen erheblichen Einfluss auf die Reaktionsführung und die entsprechenden Produkte nehmen.

#### 4.3.7 Einfluss der Halogensubstituenten

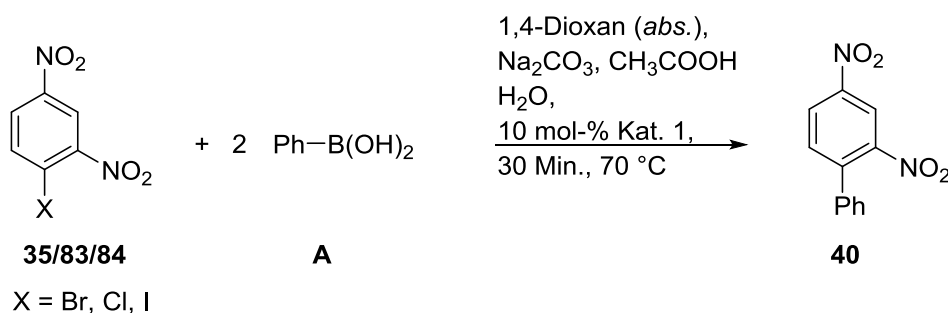
Eine weitere Variation der Reaktion liegt in den Edukten, die Halogenide können Brom, Chlor, Iod oder Fluor tragend sein. In diesem Abschnitt soll untersucht werden, welchen Einfluss die Halogenide auf die SUZUKI-MIYAUURA-Reaktion im Sauern (pH = 5.7) bei der Verwendung von **Kat. 1** haben.

**Tabelle 23:** Mittlere Bindungsenergien von Kohlenstoff-Halogen-Bindungen in KJ/mol.<sup>[138]</sup>

Bindung	Mittlere Bindungsenergie [kJ/mol]
C-F	485
C-Cl	327
C-Br	272
C-I	214

In Tabelle 23 sind dazu vorab die mittleren Bindungsenergien der Kohlenstoff-Halogen-Bindungen aufgeführt. Diese werden auch häufig als Dissoziationsenergie bezeichnet. Sie stellen die Energie dar, welche aufgebracht werden muss, um eine Bindung zu spalten. Dabei nimmt die Bindungsenergie mit wachsender Elektronegativität der Halogenide bei den Kohlenstoff-Halogenid-Bindungen zu. Die Bindung zwischen Kohlenstoff und Fluor weist

somit die größte mittlere Bindungsenergie auf und ist nur schwer spaltbar. Da fluororganische Verbindungen nur sehr schlechte bis keine Ergebnisse in der SUZUKI-MIYAUURA-Reaktion aufweisen<sup>[99,123,150]</sup>, wurden in diesem Abschnitt keine eingesetzt. Die mittlere Bindungsenergie sinkt dabei von Fluor über Chlor und Brom zu Iod ab. Da Iod die geringste mittlere Bindungsenergie aufweist, sollte dieses am besten für die SUZUKI-MIYAUURA-Reaktion geeignet sein. Um diese Hypothese bei den hier gefundenen sauren Bedingungen unter der Verwendung von **Kat. 1** zu überprüfen, wurde die Modellreaktion aus Schema 27 mit verschiedenen 1-Halogen-2,4-dinitrobenzolen durchgeführt.



**Schema 27:** Modellreaktion zum Einfluss des Halogensubstituenten auf die SUZUKI-MIYAUURA-Reaktion im Sauren. 1-Halogen-2,4-dinitrobenzol **35**, **83** und **84** wurden mit Phenylboronsäure **A** zu Produkt **40** umgesetzt.

Die Ergebnisse aus Tabelle 24 zeigen, dass das 1-Iod-2,4-dinitrobenzol (**78**) zu keinem Umsatz führt, obwohl dieses die geringste mittlere Bindungsenergie aufweist. Auch die entsprechende Bromverbindung weist mit 85% eine etwas geringere Ausbeute als die entsprechende Chlorverbindung (91%) auf.

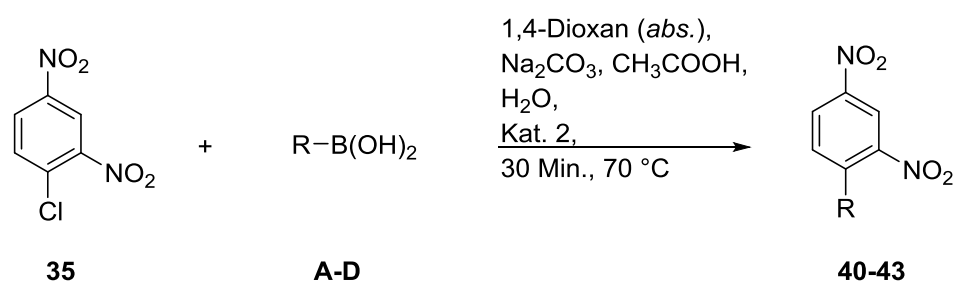
**Tabelle 24:** Ausbeuten der Reaktionen von 1-Halogen-2,4-dinitrobenzolen mit Phenylboronsäure **A** zu **40**.

Lfd.-Nr.	Halogenverbindung	Ausbeute [%]
1	0.05 g (0.25 mmol) 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol ( <b>35</b> )	91
2	0.06 g (0.24 mmol) 1-Brom-2,4-dinitrobenzol ( <b>83</b> )	85
3	0.07 g (0.25 mmol) 1-Iod-2,4-dinitrobenzol ( <b>84</b> )	0

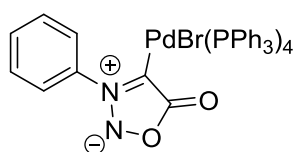
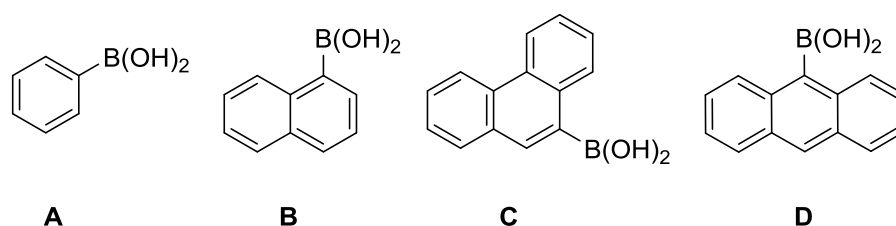
Möglich ist, dass das saure Medium nicht für alle Halogenide geeignet ist und dass sich das 1-Iod-2,4-dinitrobenzol (**84**) dabei zersetzt oder bei der Reaktion gehemmt wird. Desweiteren kann auch das Katalysatorsystem einen erheblichen Einfluss nehmen. Unter der Voraussetzung, dass sich durch die Decarboxylierung des Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylats (**14**) *in situ* ein Carben bildet, welches sich an das Palladium im Komplex anlagert, könnte es aufgrund der sterischen Hinderung durch die sehr große Elektronenhülle am Iod zu Schwierigkeiten bei der Präkomplexbildung der oxidativen Addition kommen.

#### 4.3.8 Wirksamkeit des Katalysators in Bezug auf dessen Konzentration

Die Konzentrationen der Katalysatoren sind in Reaktionen zwar variabel, allerdings nicht beliebig reduzierbar. Fremdionen und Moleküle können bei sehr geringeren Konzentrationen des Katalysators einen negativen Einfluss ausüben und ihn desaktivieren oder sogar zersetzen. Mit Organophosphinliganden, wie bspw. SPhos (2-Dicyclohexylphosphin-2',6'-dimethoxybiphenyl), konnte eine Katalysatorkonzentration von 0.001 mol-% erreicht werden.<sup>[139]</sup> Bei den nachfolgenden Versuchen wurde der *N*-Phenylsydnonpalladium-komplex (**19** bzw. **Kat. 2**) verwendet, da dieser eine hohe Stabilität aufweist. Es wurden zwei verschiedene Modellreaktionen durchgeführt. Zum einen wurde 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (**35**) bei Katalysatorkonzentrationen von 10.0 mol-%, 5.0 mol-% und 1.0 mol-% mit verschiedenen Boronsäuren **A-D** umgesetzt (Schema 28) und zum anderen 3-Bromchinolin (**85**) mit 9-Phenanthrenboronsäure **C** bei Katalysatorkonzentrationen von 10.0 mol-% bis 0.1 mol-% (Schema 29). Bei den Reaktionen wurden sowohl die Edukte als auch die Base und das Lösungsmittel variiert, um festzustellen, ob die äußeren Bedingungen wichtig sind.



R-B(OH)<sub>2</sub>:



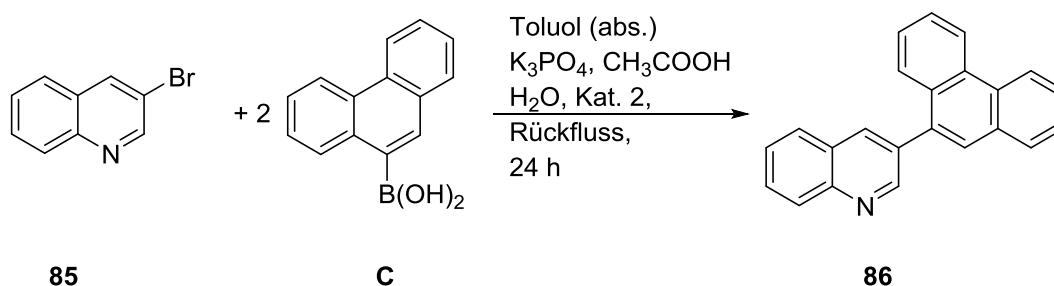
**Kat. 2**

**Schema 28:** Erste Modellreaktion zur Untersuchung der Katalysatorkonzentration.

**Tabelle 25:** Ausbeuten der entsprechenden Umsetzung bei Katalysatorkonzentrationen von a) 10.0 mol-%, b) 5 mol-% und c) 1 mol-%.

Lfd.-Nr.	Boronsäure	Produkt	Ausbeute [%] <sup>a)</sup>	Ausbeute [%] <sup>b)</sup>	Ausbeute [%] <sup>c)</sup>
1	<b>A</b>	<b>40</b>	99	99	99
2	<b>B</b>	<b>41</b>	95	96	95
3	<b>C</b>	<b>42</b>	89	85	80
4	<b>D</b>	<b>43</b>	0	0	0

In der ersten Modellreaktion wurde das desaktivierte 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (**35**) mit verschiedenen Boronsäuren umgesetzt. Wie schon in Kapitel 4.2 gezeigt werden konnte, sind an desaktivierten Aromaten SUZUKI-MIYAUURA-Kreuzkupplungsreaktionen bei einer Katalysatorkonzentration von 10 mol-% möglich. Bei der in diesem Kapitel durchgeführten Modellreaktion wurde die Katalysatorkonzentration sowohl auf 5 mol-% als auch auf 1 mol-% reduziert. Die Reduktion hatte bei diesen Reaktionen kaum Einbußen in den Ausbeuten zur Folge. So konnten bei allen drei Katalysatorkonzentrationen bei den Reaktionen mit Phenylboronsäure **A** jeweils eine Ausbeute von 99% und mit 1-Naphthylboronsäure **B** von ca. 95% erzielt werden. Die Reaktionszeiten beim Einsatz von 1 mol-% des Katalysators mussten jedoch bei der 1-Naphthylboronsäure **B** von 30 Min. auf 180 Min. und bei der 9-Phenanthrenboronsäure **C** von 30 Min. auf 340 Min. angehoben werden, um vergleichbar hohe Ausbeuten wie bei den Katalysatorkonzentrationen von 10 mol-% und 5 mol-% zu erzielen.

**Schema 29:** Zweite Modellreaktion zur Untersuchung der Katalysatorkonzentration.<sup>[140]</sup>

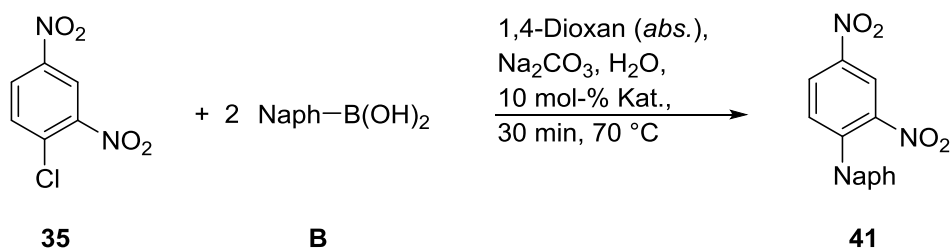
**Tabelle 26:** Katalysatorkonzentrationen und entsprechende Ausbeuten der zweiten Modellreaktion mit 2-Bromchinolin (**85**) und 9-Phenanthrenboronsäure **C**.

Lfd.-Nr.	Kat.-Konz. [mol-%]	Ausbeute [%]
1	10.0	95
2	5.0	90
3	1.0	86
4	0.5	82
5	0.2	20
6	0.1	0

Bei einer weiteren Modellreaktionen, in der 3-Bromchinolin (**85**) mit 9-Phenanthrenboronsäure **C** umgesetzt wurde, konnte beobachtet werden, dass eine Katalysatorkonzentration von 10 mol-% eine Ausbeute von 95% ergab. Bei der Senkung der Katalysatorkonzentration auf 5.0 mol-% (90%) und 1.0 mol-% (86%) ist eine gleichzeitige Ausbeutensenkung erkennbar. Die Ausbeute verringert sich jedoch deutlich bei einer Katalysatorkonzentration von 0.5 mol-%. Dabei wird eine Ausbeute von 82% erhalten. Wird die Katalysatorkonzentration abermals weiter herabgesenkt, so kommt es bei 0.2 mol-% zu erheblichen Ausbeuteeinbußen und bei 0.1 mol-% sogar zu keinem Umsatz mehr. Wie aus den Resultaten klar erkennbar, ist eine deutliche Abhängigkeit ab einer Katalysatorkonzentration von 0.5 mol-% erkennbar. An die geringe Konzentration des SPhos kann mit dem Sydnonpalladiumkomplex (**Kat. 2**) zwar nicht angeknüpft werden, er ist dennoch in geringen Konzentrationen sehr effizient. Es konnte mit den Modellreaktionen gezeigt werden, dass eine Reduzierung der Katalysatorkonzentration um ein Zehntel möglich ist und es dabei lediglich zu einer geringen Reduzierung der Ausbeuten, von 95% auf 96%, kommt.

#### 4.3.9 Pump-Freeze-Thaw-Methode

Eine weitere Möglichkeit, Nebenreaktionen zu vermeiden, bietet die Pump-Freeze-Thaw-Methode. Dabei werden alle Komponenten der Reaktion mit Ausnahme des Katalysators im Reaktionsgefäß vereint und durch Einfrieren und Auftauen des Gemisches, sowie Wechsel von Vakuum und Stickstoffstrom über einen bestimmten Zeitraum entgast. Die in Schema 30 dargestellte Modellreaktion wurde dafür mit dem Katalysatorsystem aus Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylat (**Kat. 1**) im Sauren bei pH = 5.7 und mit Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (**Kat. 4**) im Basischen bei pH = 8.6 durchgeführt. Die entsprechenden Ausbeuten sind in Tabelle 27 aufgeführt.



**Schema 30:** Modellreaktion, die nach der Pump-Freeze-Thaw-Methode durchgeführt wurde.

**Tabelle 27:** Ausbeuten der Modellreaktion von 1-Chlor-2,4-dinitrochlorbenzol (**35**) mit 1-Naphthylboronsäure **B** in der Pump-Freeze-Thaw-Methode.

Lfd.-Nr.	Katalysator	Ausbeute [%]
1	<b>Kat. 1</b> + CH <sub>3</sub> COOH	32
2	<b>Kat. 4</b>	83

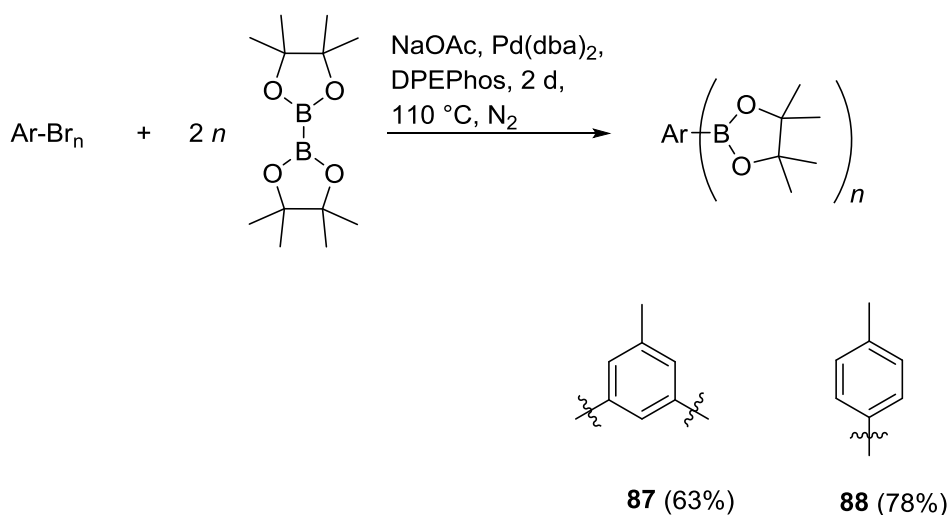
Bei der Verwendung von **Kat. 4** kann mit dieser Methode unter den angegebenen Bedingungen die gleiche Ausbeute (83%) erzielt werden, wie bei der Entgasung mittels Ultraschall (Kap. 4.2 und 4.3.1). Mit **Kat. 1** liegt das Ergebnis bei rund einem Drittel (32%) der Ausbeute, die mittels Entgasung per Ultraschall erzielt werden kann (91%). Bei den durchgeführten Reaktionen fällt auf, dass der  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (**Kat. 4**) im Basischen mit dieser Methode zu höheren Ausbeuten führt als das Gemisch aus  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  und Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylat (**Kat. 1**). Bei gleichen Bedingungen ( $\text{pH} = 8.6$ ) läuft mit **Kat. 1** die Protodeboronierungsreaktion als Hauptreaktion ab und die Kupplungsreaktion nur als Nebenreaktion. Das lässt darauf schließen, dass bei der Entgasung mittels Pump-Freeze-Thaw keine Reaktionen zu Bildung von Präkomplexen oder ähnlichem stattfinden wie bei der Entgasungsmethode mittels Ultraschall. Zusätzlich lässt es den Schluss zu, dass der  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  und das Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylat (**14**) vor der Reaktion vereinigt werden müssen, um als gemeinsamer Katalysator zu fungieren. Bei der Pump-Freeze-Thaw-Reaktionsmethode ist das nicht möglich, da der Katalysator und das Carboxylat **14** direkt zum katalysierenden Reaktionsgemisch gegeben werden, ohne sich vorher zu vereinigen und einen Präkomplex mit dem Halogenid zu bilden. Das steht im Gegensatz zur zuvor angewendeten Methode (Kap. 4.2 bzw. 4.3.1), dem Entgasen mittels Ultraschall, bei der sich ein Präkomplex bestehend aus dem Palladium, dem Carboxylat und der Halogenidverbindung bilden kann. Für das Gemisch ist daher die ursprünglich angewendete Methode die am besten geeignete.



milden wässrig-basischen Bedingungen bei Raumtemperatur entschützt werden. Für diese Entschütung reicht schon eine Natriumhydrogencarbonatlösung (1 mol/L) aus.<sup>[144,145,149]</sup> Bei Experimenten mit MIDA-geschützten Boronatestern und Sydnonen als Katalysatorkomplex oder als Ligand konnte nur ein geringer oder kein Umsatz festgestellt werden.<sup>[150,151]</sup> Aus diesem Grund werden in diesem Abschnitt ausschließlich Katalysereaktionen mit geschützten Pinacolestern thematisiert.

#### 4.4.1 Darstellung geschützter Boronsäuren

Zur Darstellung pinacolgeschützter Boronsäuren können verschiedene Reaktionswege beschriftet werden. In dieser Arbeit wurden zwei mögliche Reaktionen durchgeführt, einerseits wurde die Feststoffreaktion von bromorganischen Verbindungen mit Natriumacetat und DPEPhos (Bis[(2-diphenylphosphin)phenyl]ether) unter der Verwendung von Pd(dba)<sub>2</sub> (**Kat. 7**) als Katalysator angewendet. Zum anderen wurde die Reaktion von bromorganischen Verbindungen in 1,4-Dioxan mit Kaliumacetat und PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**Kat. 6**) als Katalysator durchgeführt. Aromatische Bromide, die Methylgruppen aufweisen, lassen sich am besten in der Feststoffreaktion zu den geschützten Pinacolboronsäuren umsetzen. Alle anderen hier eingesetzten bromierten Aromaten wurden in der zweiten Variante in 1,4-Dioxan angewendet. Die Reaktionen mit den entsprechenden Ausbeuten sind in den Schemata 32 und 33 dargestellt.

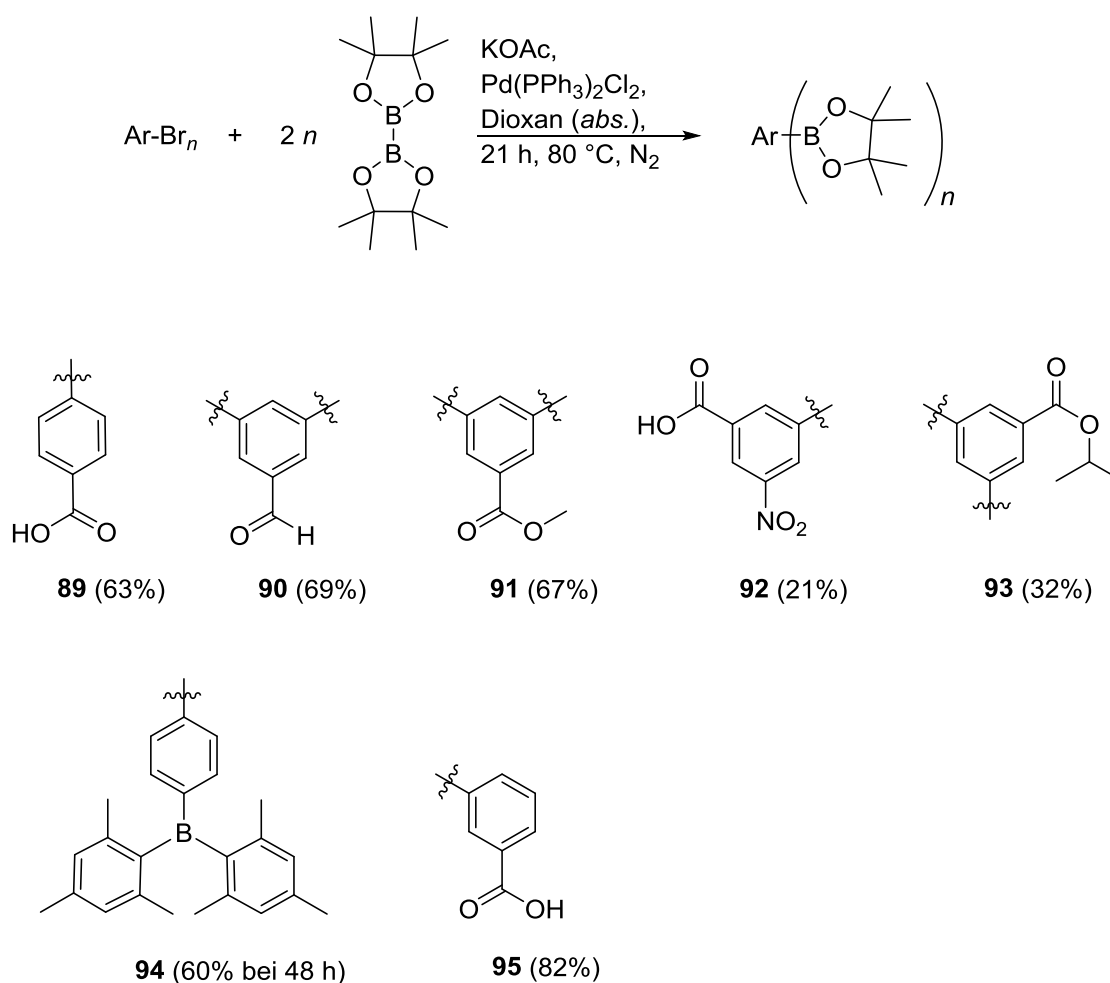


**Schema 32:** Reaktionsgleichung zur Darstellung pinacolgeschützter Boronsäuren mittels Feststoffreaktion.

Bei den Reaktionen der Bromtoluole ist darauf zu achten, dass der Stickstoffstrom während der gesamten Reaktion nicht abbricht, da es sonst zu Zersetzungen der Produkte kommen kann. Auch die Reaktionen in 1,4-Dioxan müssen unter Inertbedingungen stattfinden. Dabei ist es ebenfalls wichtig, die Stickstoffatmosphäre beizubehalten, die Reaktion ist jedoch nur gering

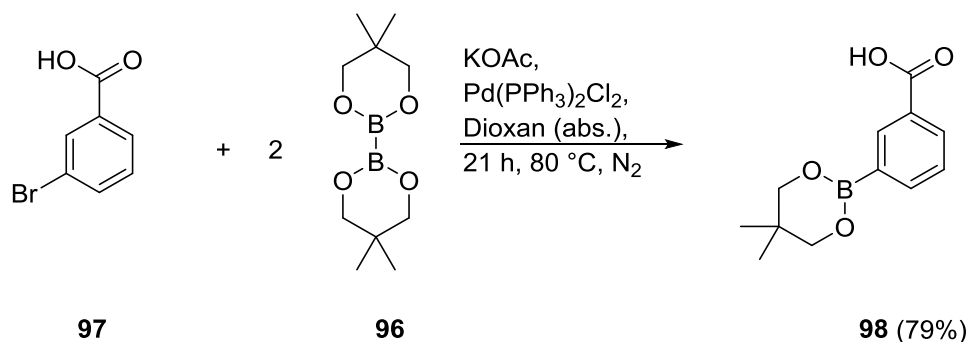


sensitiv auf äußere Einflüsse. Ohne Stickstoffatmosphäre verringert sich lediglich die Ausbeute der Reaktionen. Problematisch bei den Reaktionen in 1,4-Dioxan ist ausschließlich die Größe der umzusetzenden Bromaromaten. Die Reaktionszeit bei längert sich durch Größenzunahme der organischen Reste des Halogenids. Die Reaktionszeitsveränderung konnte empirisch festgestellt werden. So ist bei dem (4-Bromphenyl)dimesitylboran die Reaktionszeit von 21 h auf 48 h zu erhöhen.



**Schema 33:** Reaktionsgleichung zur Darstellung pinacolgeschützter Boronsäuren in 1,4-Dioxan (2. Variante).

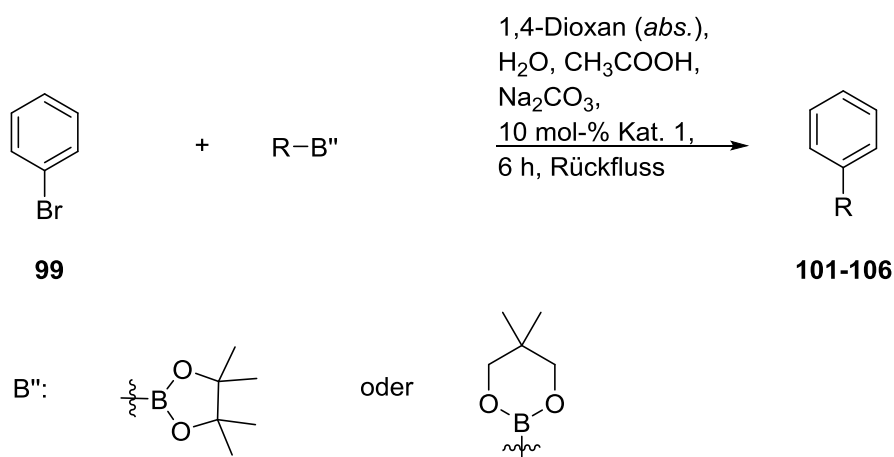
Eine weitere Variante, geschützte Boronsäuren herzustellen, ist die Verwendung von 5,5,5',5'-Tetramethyl-2,2'-bi(1,2,3-dioxaborinan) (**96**), Schema 34. Dabei kann die Reaktion der hier verwendeten 3-Brombenzoesäure in Dioxan durchgeführt werden.



**Schema 34:** Reaktionsgleichung zur Darstellung einer geschützten 3-Benzoboronsäure (**98**) aus 3-Brombenzoesäure (**97**) und 5,5,5',5'-Tetramethyl-2,2'-bi(1,2,3-dioxaborinan) (**96**) in Dioxan.

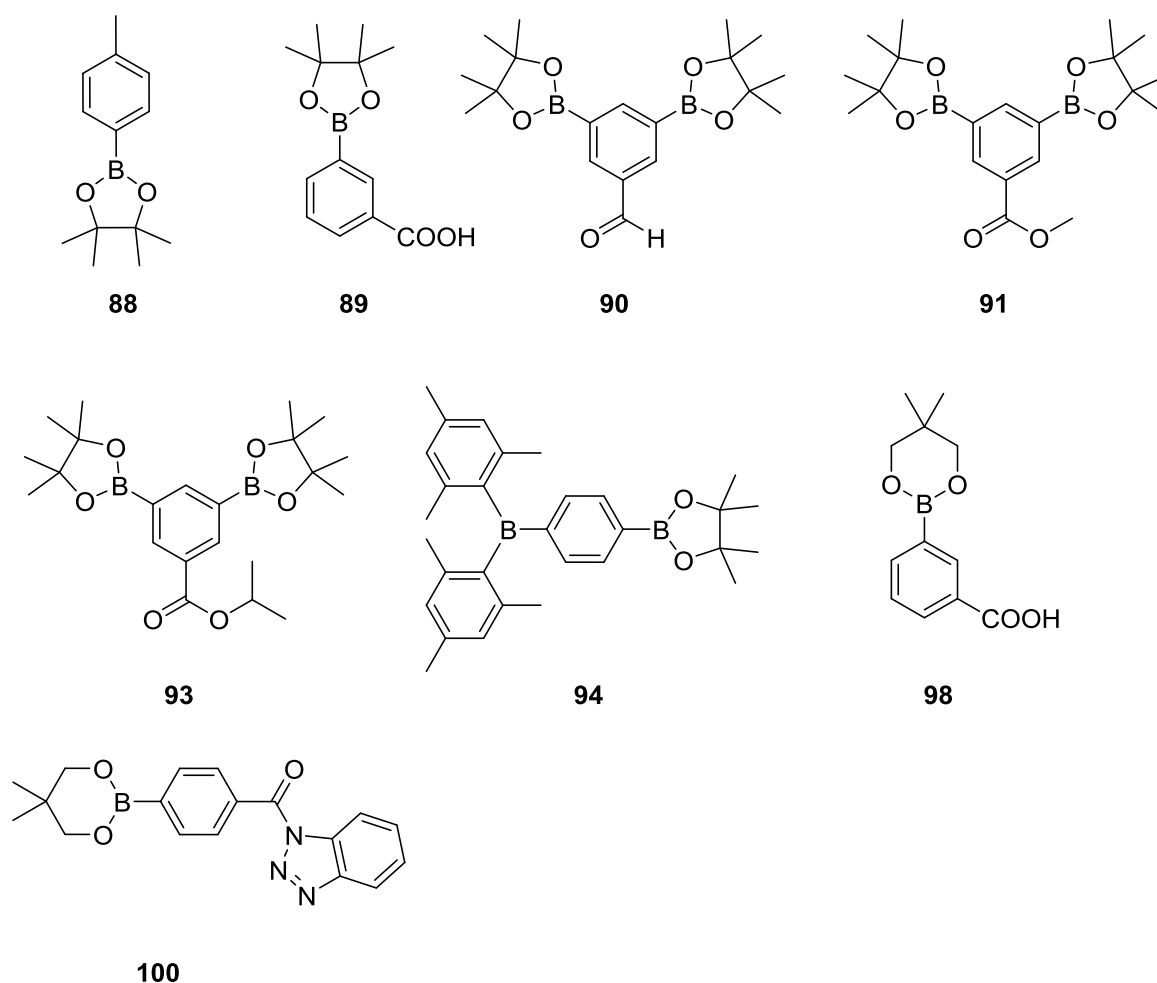
#### 4.4.2 Reaktionen mit den geschützten Boronsäuren

Die in Kapitel 4.4.1 dargestellten geschützten Boronsäuren wurden mit Brombenzol (**99**) und **Kat. 1** bei pH = 8.6 und pH = 5.7 umgesetzt.



**Schema 35:** SUZUKI-MIYAUURA-Reaktion mit geschützten Boronsäuren **88-90**, **93**, **94**, **98** und **100**.

In Schema 35 ist die entsprechende Modellreaktion und in Abbildung 12 sind die verwendeten geschützten Boronsäuren dargestellt.



**Abbildung 12:** Verwendete geschützte Boronsäuren.

In Anlehnung an die Reaktionsbedingungen aus Kapitel 4.3.1 und die von LAULHÉ *et al.*<sup>[152]</sup> wurden die in Schema 35 angegebenen Reaktionsbedingungen gewählt. Zum Vergleich wurden die Reaktionen ohne Zugabe von Essigsäure durchgeführt. LAULHÉ *et al.* verwendeten bei ihren Reaktionen Ferrocenyldiphenylphosphin als Liganden,  $\text{Pd}_2(\text{dba})_2$  als Katalysator, sowie Kaliumphosphat als Base.<sup>[152]</sup> Sie konnten dabei verschiedene pinacol-geschützte Boronsäuren mit Arylhalogeniden bei einer Reaktionstemperatur von 100 °C und einer Reaktionszeit von 18 h umsetzen und damit sehr gute Ausbeuten um 85% generieren. Bei den durchgeführten Reaktionen aus Schema 30 konnte mit dem Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylat (**14**) als Ligand und dem  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  als Katalysatorkomplex (**Kat. 1**) bei basischen Bedingungen, unter Einsatz von Natriumcarbonat als Base, nur mäßige Ausbeuten erzielt werden. Die geringen Ausbeuten um 50% (Tab. 28, Lfd.-Nr. 2 und 4) können der verminderten Aktivität von **Kat. 1** geschuldet sein. Wie in Kapitel 4.3 postuliert, entfaltet dieser sein gesamtes Energiepotential bei einem sauren pH-Wert von 4.6 in Toluol bzw. einem pH-Wert von 5.7 in 1,4-Dioxan. Bei der Verwendung von  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  als Katalysator ohne Zusatz eines Liganden kann kein Umsatz

festgestellt werden. So spielt auch bei den an dieser Stelle durchgeführten Reaktion, wie bei den Reaktionen in Kapitel 4.3, der Ligand eine große Rolle. Die verwendeten Reaktionsbedingungen und dazu gehörigen Ausbeuten sind in Tabelle 28 aufgeführt.

**Tabelle 28:** Ergebnisse aus den Reaktionen mit Brombenzol (**99**) und den geschützten Boronsäuren unter Verwendung von **Kat. 1**.

Lfd.-Nr.	Boronsäuren	Reaktionsbedingungen	Produkt	Ausbeute [%]
1	<b>88</b>	AcOH, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	<b>102</b>	97
2	<b>88</b>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	<b>102</b>	48
3	<b>89</b>	AcOH, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	<b>103</b>	93
4	<b>89</b>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	<b>103</b>	51
5	<b>98</b>	AcOH, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	<b>103</b>	65
6	<b>98</b>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	<b>103</b>	28
7	<b>90</b>	AcOH, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	<b>104</b>	93
8	<b>90</b>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	<b>104</b>	51
9	<b>91</b>	AcOH, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	<b>105</b>	91
10	<b>91</b>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	<b>105</b>	55
11	<b>93</b>	AcOH, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	<b>106</b>	96
12	<b>93</b>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	<b>106</b>	15
13	<b>94</b>	AcOH, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	<b>107</b>	69
14	<b>94</b>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	<b>107</b>	0
15	<b>100</b>	AcOH, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	<b>108</b>	0
16	<b>100</b>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	<b>108</b>	0

Durch Absenkung des pH-Werts auf 5.7 durch die Zugabe von Essigsäure und einer Reaktionszeit von 6 h unter Rückfluss konnten bei den Reaktionen von Brombenzol (**99**) mit pinacolgeschützten Boronsäuren zum Teil sehr gute Ausbeuten erzielt werden. So konnte bspw. mit der pinacolgeschützten 4-Tolylboronsäure **88**, der pinacolgeschützten 3-Carboxyphenylboronsäure **89**, sowie 3,5-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,2,3-dioxaborolan-2-yl)-benzaldehyd (**90**) und Methyl-3,5-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,2,3-dioxaborolan-2-yl)-benzoat (**91**) Ausbeuten > 90% erhalten werden (Tab. 28, Lfd.-Nr. 1, 3, 7 und 8).

Bei Reaktionen mit **100** konnte mit der hier angewandten Methode kein Umsatz erzielt werden. Auch bei der Variation der pH-Werte konnte das gewünschte Produkt nicht erhalten werden (Tab. 28, Lfd.-Nr. 15 und 16). Die Carbonsäuregruppe von **100** wurde mit 1*H*-Benzotriazol

aktiviert, welches durch die Base im Reaktionsmedium abgespalten werden kann. Der pH-Wert von 5.7, der sich durch die bei der Zugabe von Natriumcarbonat und Eisessig einstellt, reicht dabei bereits aus. Die aktivierten Carbonsäuren mit verschiedenen Substituenten werden u. a. in der Holzmodifizierung verwendet. Dort werden die endständigen Hydroxygruppen der Cellulose mit verschiedenen benzotriazolylaktivierten Carbonsäuren verestert, um die Oberfläche des Holzes zu variieren.<sup>[141]</sup> Um bei der Aktivierung die Borsäurefunktion nicht zu beeinflussen und die Verbindungen hydrolysestabiler zu machen, werden die Boronsäuren in den Reaktionen als geschützte Ester eingesetzt.

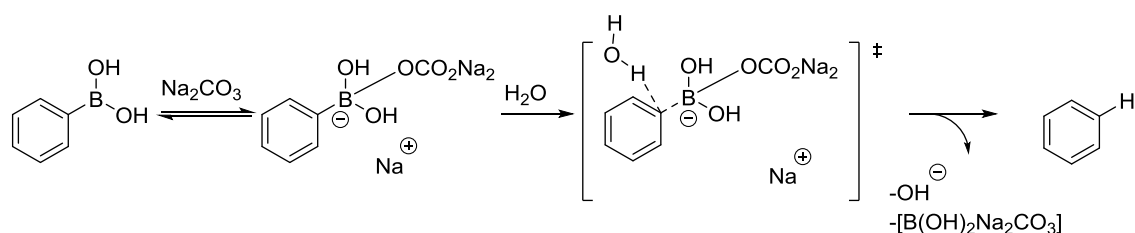
Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylat (**14**) und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (**Kat. 1**) ergeben in Reaktionen bei basischen Bedingungen geringere Ausbeuten (< 69%) als bisher veröffentlichte Ergebnisse (ca. 85%). Wird jedoch der pH-Wert im Reaktionsgemisch auf pH = 5.7 gesenkt, so können vergleichbare und zum Teil bessere Ausbeuten in kürzerer Zeit erzielt werden.<sup>[152]</sup>

#### 4.5 Mechanismen bei der SUZUKI-MIYAJIMA-Reaktion

Wie in den vorherigen Abschnitten 4.1 bis 4.4 bereits beschrieben, können bei der SUZUKI-MIYAJIMA-Reaktion verschiedene Reaktionen stattfinden. Auf die dazu gehörigen Mechanismen soll in diesem Kapitel genauer eingegangen werden. In der Literatur werden die verschiedenen möglichen Mechanismen für die SUZUKI-MIYAJIMA-Reaktion diskutiert. Im Folgenden werden mögliche Mechanismen für die Kupplung mit Sydnonpalladiumkomplexen bzw. dem Katalysatorsystem **Kat. 1** vorgestellt (Schema 37-39). Die Mechanismen sind in Anlehnung an den literaturbekannten Mechanismus von SUZUKI und MIYAJIMA<sup>[106]</sup> anhand der gefundenen Produkte und Nebenprodukte erstellt worden. Neben den gewünschten Endprodukten aus Boronsäure und Halogenid können auch Kupplungsprodukte der Boronsäure, die Edukte, sowie Protodeboronierungsprodukte und Triphenylphosphin bei den Reaktionen entstehen, welche bei den folgenden Untersuchungen empirisch nachgewiesen werden konnten.

Eine Nebenreaktion der SUZUKI-MIYAJIMA-Reaktion ist die Protodeboronierung, die, wie in vorherigen Kapiteln beschrieben, durch basische und bzw. oder wässrige Bedingungen unterstützt werden kann. In den hier durchgeführten Reaktionen wurden meist Natriumcarbonat als Base und 1,4-Dioxan als Lösungsmittel verwendet, welches aufgrund seiner beiden Etherfunktionalitäten gut mit Wasser mischbar ist.<sup>[137]</sup> Sowohl 1,4-Dioxan als auch Wasser können sich an die entsprechende Boronsäure koordinieren. Bedingt durch die Molekülgrößen

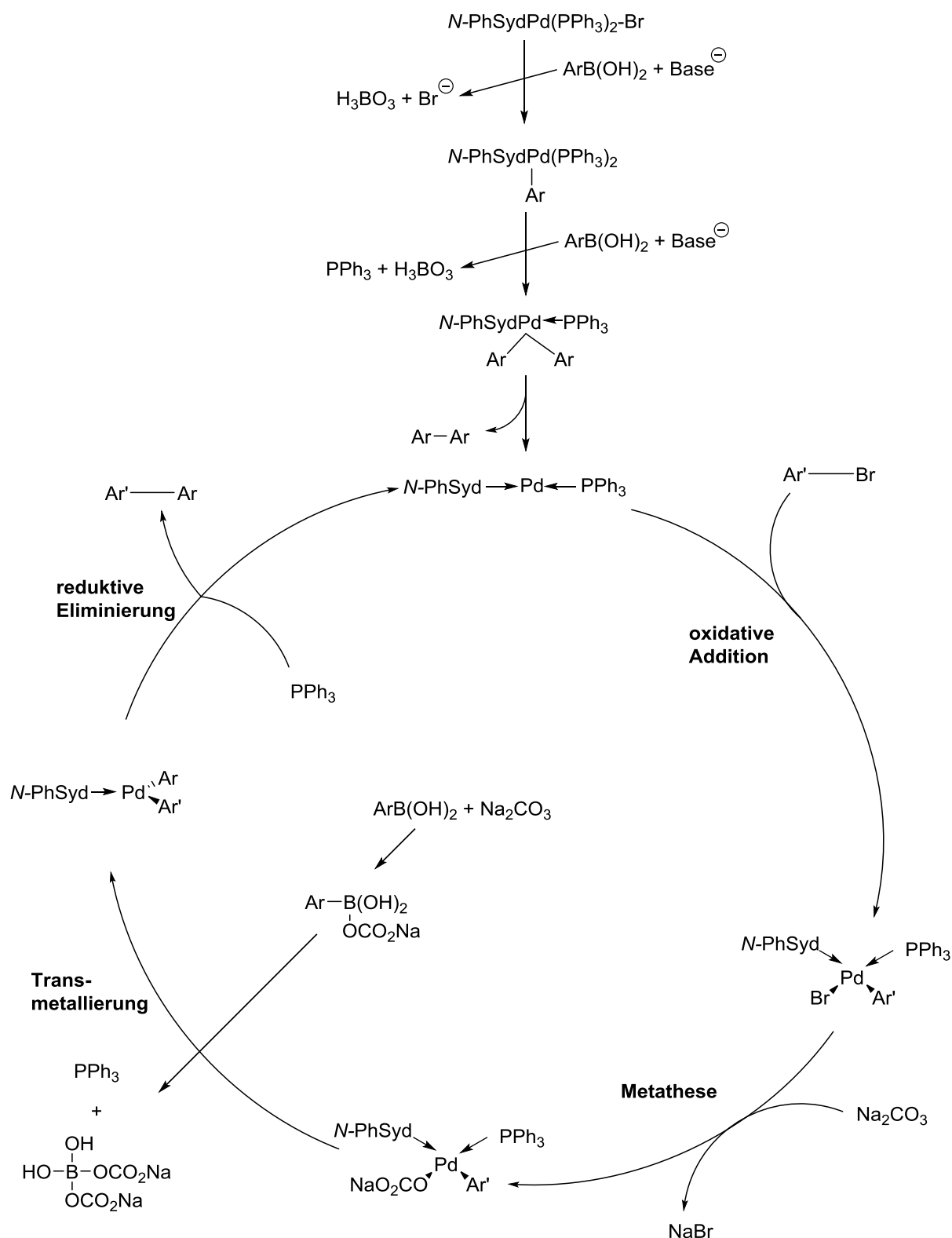
wird die Borabspaltung jedoch eher durch das Wasser forciert. Der Mechanismus ist in Schema 36 dargestellt.



**Schema 36:** Basenkatalysierte Protodeboronierung im wässrigen Medium.<sup>[153]</sup>

Da in der Reaktionslösung neben dem protodeboronierten Produkt häufig das Kupplungsprodukt aus zwei Boronsäuren gefunden wurde, kann davon ausgegangen werden, dass die ersten Nebenreaktionen, wie im Schema 35 angegeben, verlaufen.

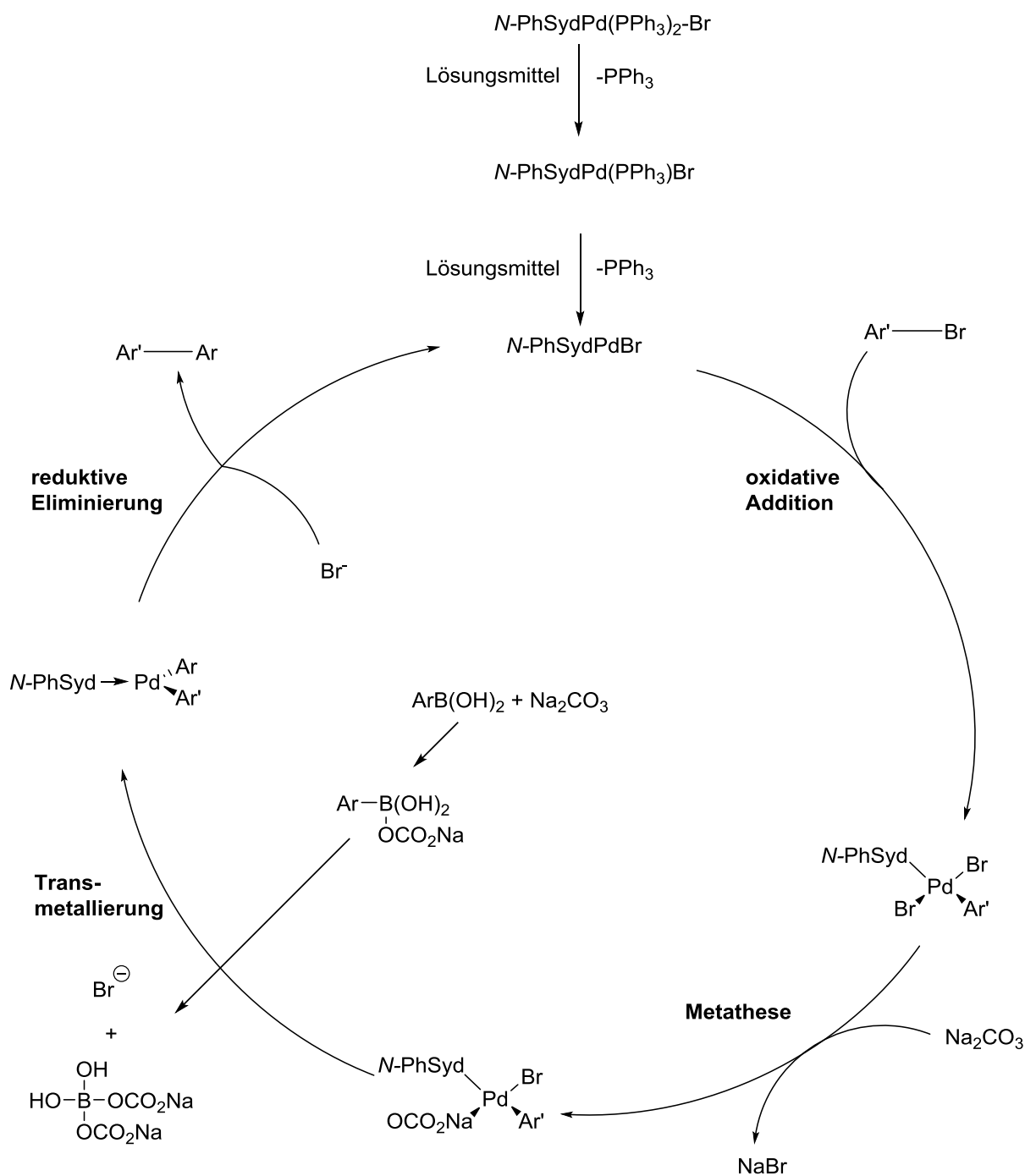
Bei dem eigentlichen Mechanismus der SUZUKI-MIYAUURA-Reaktion (Schema 37) wird davon ausgegangen, dass ähnlich wie bei dem Pump-Freeze-Thaw-Verfahren sich alle an der Reaktion beteiligten Substanzen direkt im Reaktionsgefäß befinden. Im ersten Schritt verdrängt die Boronsäure mittels Base zuerst den Bromsubstituenten und im Anschluss einen Triphenylphosphinliganden. Es entsteht ein Palladiumkomplex, der zwei Aromaten trägt. Danach erfolgt die Reduktion zur Palladium(0)spezies und das biaryliche Nebenprodukt wird abgespalten. Nach der Bildung des Palladium(0)spezies erfolgt die Zugabe der Boronsäure und die Bildung des Präkomplexes bei der oxidativen Addition. Dabei lagern sich sowohl der Aromat als auch das Halogenid an das Palladium an. Bei der darauffolgenden Metathese und der Zugabe der Base, in diesem Fall Natriumcarbonat, und der Boronsäure, wird das Halogenid abgespalten und die Base an den Präkomplex gebunden. Zeitgleich aktiviert die Base durch Anbindung an das Bor die hinzugegebene Boronsäure. Im Schritt der Transmetallierung wird Triphenylphosphin abgespalten und durch den arylischen Substituenten der Boronsäure ersetzt. Im Anschluss wird bei der reduktiven Eliminierung das Zielprodukt gebildet und theoretisch der Palladiumkatalysatorkomplex zurückgewonnen<sup>[95,96]</sup>, dieser konnte jedoch bisher nicht nachgewiesen werden. Häufig wurde in der Reaktionslösung Triphenylphosphin gefunden, was die Annahme dieses Mechanismus unterstützt. Zusätzlich kann anhand der Reaktionszeiten bzw. Ausbeuten bei Reaktionen mit dem *N*-Phenylsydnon-palladiumkomplex (**19**) bzw. dem Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> gesehen werden, dass die katalytische Wirkung von **19** deutlich höher ist. Es kann demnach davon ausgegangen werden, dass die Triphenylphosphinliganden zuerst aus dem Komplex verdrängt werden.



**Schema 37:** Ein möglicher Mechanismus der SUZUKI-MIYAUURA-Kupplung mit dem *N*-Phenylsydnon-palladiumkomplex (19) als Katalysator. Bei diesem Mechanismus werden alle an der Reaktion beteiligten Verbindungen direkt zusammengegeben.

In der Literatur ist beschrieben, dass sterisch anspruchsvolle und elektronenreiche Liganden die Reaktivität des komplexierten Metalls erhöhen. Dadurch können sie auch nicht so reaktive

Arylhalogenide durch Beschleunigung der Oxidationsrate katalysieren.<sup>[106]</sup> Insbesondere NHCs sind für ihre ausgeprägten Eigenschaften als Elektronendonoren bekannt.<sup>[104]</sup>



**Schema 38:** Ein möglicher Mechanismus der SUZUKI-MIYAUURA-Kupplung mit *N*-Phenylsydnonpalladiumkomplex (19) als Katalysator. Bei diesem Mechanismus werden alle an der Reaktion beteiligten Verbindungen in einer bestimmten Reihenfolge in die Reaktion eingetragen.

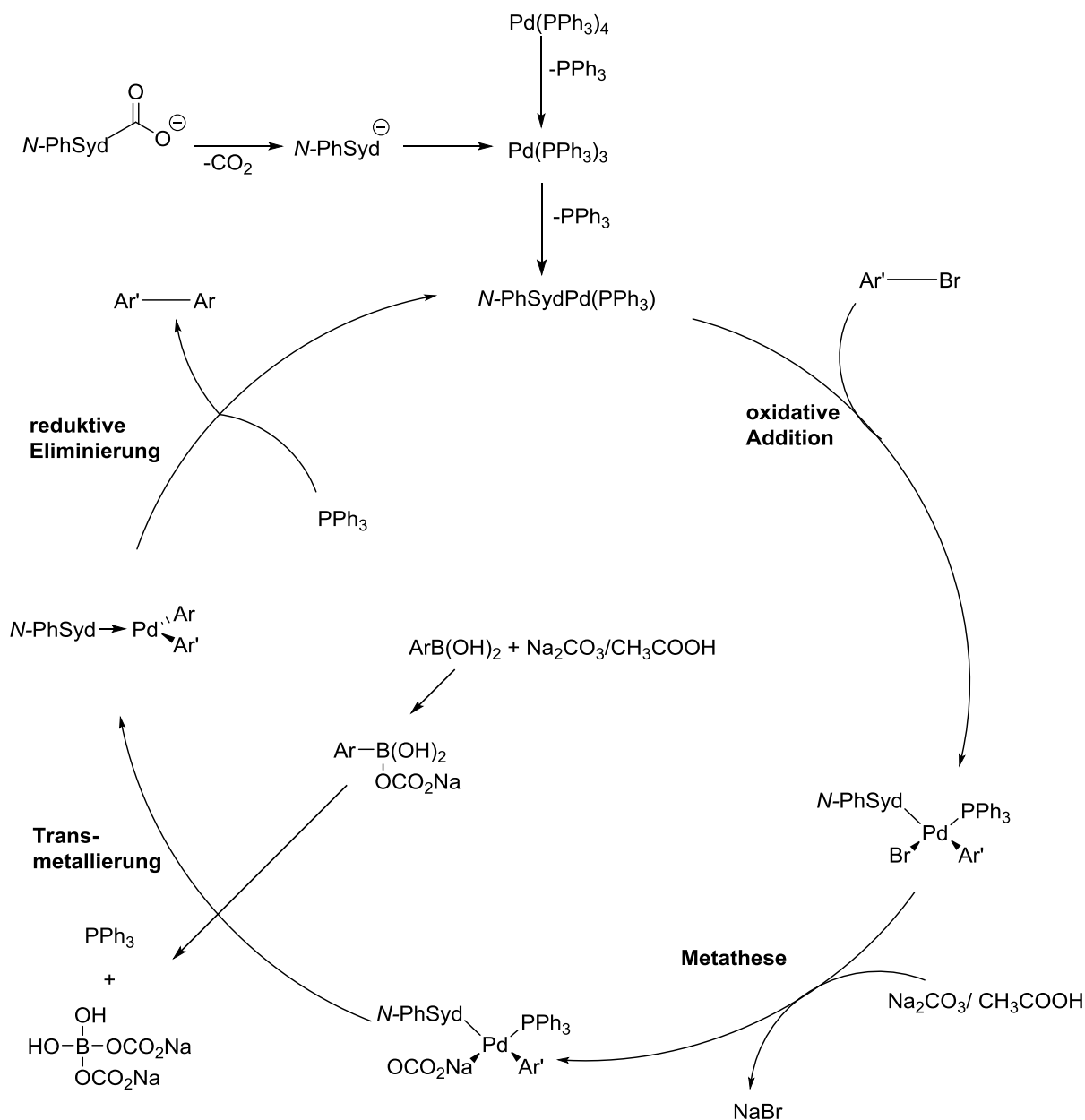
Denkbar wäre auch der abgebildete Mechanismus in Schema 38, bei dem die verwendeten Substanzen in einer bestimmten Reihenfolge in das Reaktionsgefäß gegeben wird. Dabei wird das organische Lösungsmittel mit dem Katalysatorkomplex zuerst zusammengegeben, dabei



trennen sich schrittweise die Triphenylphosphinreste vom Palladium ab. Eine neue Palladiumspezies entsteht erst nach der Zugabe des Halogenids. Mit dieser Spezies verläuft der Cyclus dann analog dem in Schema 37 vorgestellten Weg.

Möglich wäre außerdem, dass sich an den Palladiumkomplex Lösungsmittel koordiniert, welches die Triphenylphosphinreste aus dem Komplex verdrängen. Bei den Reaktionen mit den Chlorbenzolen wurde 1,4-Dioxan und bei den Thiophenhalogeniden Toluol als Lösungsmittel verwendet, welche schwächere  $\sigma$ -Akzeptoren sind als Wasser.<sup>[137]</sup> Daher käme Wasser als koordinierendes Lösungsmittel in Betracht. Dieses könnte auch die Reaktion der Protodeboronierung an sterisch anspruchsvolle Boronsäuren erklären. Aufgrund des ankoordinierten Wassers kann es jedoch zur Spaltung der Sydnonliganden kommen, welche bisher in keiner Reaktion zurückgewonnen werden konnten.

Bei der Reaktion mit dem Katalysatoremischung **Kat. 1** (*N*-Phenylsydnon-4-carboxylat (**14**) und  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ) könnte es in den ersten Schritten möglicherweise zu einem Ligandenaustausch kommen. Bei diesem Mechanismus (Schema 39) wird wie bei dem vorherigen Mechanismus aus Schema 34 davon ausgegangen, dass der Katalysator und die Halogenverbindung vor der Boronsäure und den restlichen Komponenten ins Reaktionsmedium gegeben wurden. Das *N*-Phenylsydnon-4-carboxylat (**14**) wird im ersten Schritt decarboxyliert, zeitgleich wird am  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  ein Triphenylphosphinligand, durch äußere Einflüsse wie das Lösungsmittel, abgespalten. Das entsprechende Carben lagert sich anschließend an den Palladiumkomplex und verdrängt dadurch einen weiteren Liganden aus dem Palladiumkomplex. Der in diesem Schritt neugebildete Palladiumkomplex kann im Anschluss in der oxidativen Addition mit dem Halogenid eine neue Palladiumspezies bilden. Die Säure, welche der Reaktion zugeführt wird, kann die Decarboxylierung weiterer Sydnon-4-carboxylate unterstützen und mit der Base einen Puffer bilden. Das Puffersystem kann für die Übergangszustände stabilisierend wirken. Wird dieser Hypothese Glauben geschenkt, so wird auch klar, warum das *N*-Mesitylsydnon-4-carboxylat (**15**) zu keinem Umsatz in der Reaktion führt. Der sterisch anspruchsvolle Mesitylrest kann sich aufgrund seines räumlichen Volumens nicht an das Palladium anlagern. Der Palladiumkomplex  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (**Kat. 4**) selbst ist in den sauren Medien nicht aktiv. Der weitere Verlauf des Mechanismus verläuft analog dem beschriebenen Cyclus aus Schema 37.



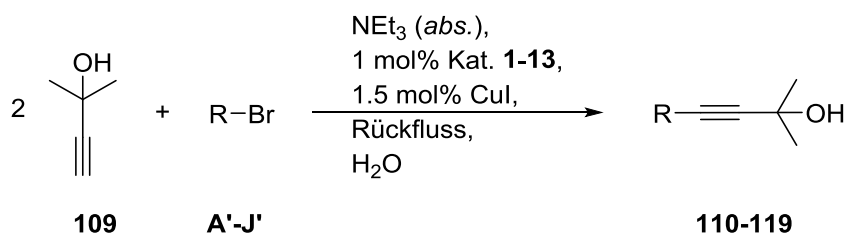
**Schema 39:** Möglicher Mechanismus der SUZUKI-MIYAUURA-Kupplung mit dem Katalysatorkomplex **Kat. 1** (*N*-Phenylsydnon-4-carboxylat **14** und  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ). Bei diesem Mechanismus werden alle an der Reaktion beteiligten Verbindungen in einer bestimmten Reihenfolge in die Reaktion eingetragen.

In keinem der oben aufgezeigten Mechanismen wird elementares Palladium freigesetzt. Die Schwarzfärbung der Reaktionslösungen in den basischen Reaktionen insbesondere bei der Verwendung von  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (**Kat. 4**) und  $\text{Pd}(\text{dba})_2$  (**Kat. 7**) lässt auf die Zersetzung des Katalysators schließen, wobei bei diesen Katalysatoren möglicherweise elementares Palladium freigesetzt wird.<sup>[154]</sup> Bei den Reaktionen mit dem *N*-Phenylsydnonpalladium-komplex (**19**) sind auch schwarze Niederschläge zu beobachten, diese jedoch nur in geringerer Menge. Die geringen Niederschlagsmengen lassen die Vermutung zu, dass die Hauptfunktion des Sydnoncarbens in diesem Komplex die kontrollierte Freisetzung von Palladium ist und dieses

stärker an das Metall gebunden ist als der Triphenylphosphinligand. Idealerweise ist die Geschwindigkeit der Palladiumdissoziation schnell genug, um hohe Wechselzahlen (Turnover Frequencies) zu erreichen, jedoch langsam genug, um die Bildung von Palladiumschwarz zu unterdrücken und Metallaggregationen zu verhindern. Bei HECK-Reaktionen sind diese schwarzen Ausfällungen ebenfalls ein häufig auftretendes Phänomen. SCHUSTER *et al.* haben einen Überschuss an  $\text{Hg}^0$  in HECK-Reaktionen, die mit abnormalen Imidazolyldenpalladiumkomplexen als Katalysator durchgeführt wurden, hinzugefügt. Sie haben bei den Reaktionen mit dem Zusatz an  $\text{Hg}^0$  eine Abnahme der Katalysatoraktivität festgestellt und vermuten daher, dass bei dem Mechanismus heterogenes Palladium frei wird.<sup>[155]</sup> Da elementares Palladium in SUZUKI-MIYUARA-Reaktionen bisher nicht eindeutig nachgewiesen werden konnte, wurde es in dieser Arbeit nicht in die Vorschläge zu den Mechanismen mit einbezogen. Die schwarzen Ausfällungen bei den hier durchgeführten SUZUKI-MIYUARA-Reaktionen wurden mittels Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TRFA) untersucht. Dabei konnte bei den Reaktionen mit  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  und  $\text{Pd}(\text{dba})_2$  ein größerer Anteil an Palladium festgestellt werden, als bei Reaktionen mit dem *N*-Phenylsydnonpalladiumkomplex (**19**) und dem Katalysatorgemisch **Kat. 1** bestehend aus Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylat (**14**) und  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ . In welcher Form das Palladium vorliegt, konnte dadurch jedoch nicht bestimmt werden.

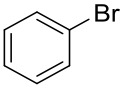
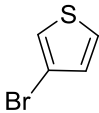
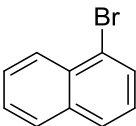
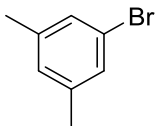
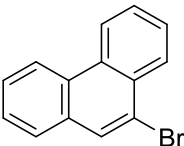
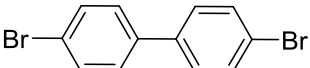
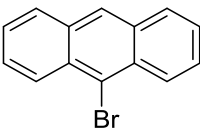
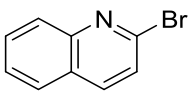
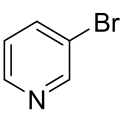
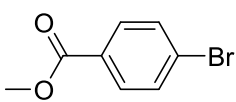
#### 4.6 SONOGASHIRA-HAGIHARA-Kreuzkupplungsreaktionen

Die Katalysatoren **Kat. 1-Kat. 13**, die in Abbildung 12 aufgeführt sind, wurden in SONOGASHIRA-HAGIHARA-Reaktionen mit dem geschützten Acetylen, 2-Methyl-3-buten-2-ol (**109**) und verschiedenen Organohalogenverbindungen umgesetzt. Auf eine anschließende Entschützung zum Acetylen, die mit Kaliumhydroxid und Kaliumphosphat in Toluol unter Rückfluss durchgeführt werden kann, wurde bei den folgenden Reaktionen verzichtet. In diesem Kapitel soll hauptsächlich die Kupplungsreaktion betrachtet werden, da eine anschließend vorgenommene Entschützung die Ausbeuten eventuell verringert und eine Vergleichbarkeit unmöglich macht. In Schema 40 ist die entsprechende Reaktion dargestellt und in Tabelle 29 sind die entsprechenden Organohalogenverbindungen aufgeführt.



**Schema 40:** Synthese von 2-Methyl-3-butin-2-ol (**109**) in SONOGASHIRA-HAGIHARA-Reaktionen.

**Tabelle 29:** Verwendete Halogenide in der SONOGASHIRA-HAGIHARA-Kupplung, im Reaktionsschema 36 mit R-Br bezeichnet.

Nr.	Halogenid	Nr.	Halogenid
A' bzw. 99		F'	
B'		G'	
C'		H'	
D'		I'	
E'		J'	

In den nachfolgenden Tabellen 30 und 31 sind die entsprechenden Reaktionszusammensetzungen und die Ausbeuten von den Reaktionen der Bromaromaten A'-J' mit 2-Methyl-3-butin-2-ol (**109**) aufgeführt. Aus der Tabelle 30 geht hervor, dass sich Sydnone und Sydnonimine als Liganden für Metalkatalysatoren, welche in SONOGASHIRA-HAGIHARA-Kupplungsreaktionen eingesetzt werden, eignen und hohe Ausbeuten (71%-92%) liefern. Auffällig ist jedoch, dass die Ausbeuten bei den Reaktionen mit den Sydnonimininen bei gleicher Reaktionszeit weit unter den Ausbeuten der anderen Sydnonverbindungen liegen (Tab. 30, Lfd.-Nr. 10 und 12). Alle hier verwendeten Palladiumkomplexe der Sydnonimine benötigen,

um auf ähnliche sehr gute Ausbeute zu kommen wie die Sydnonpalladiumkomplexe, die zehnfache Reaktionszeit. Im Schnitt liegen jedoch alle eingesetzten Katalysatoren über den Ausbeuten aus der Literatur. MOHAMED AHMED *et al.*<sup>[156]</sup> erzielten bei gleicher Reaktionsführung, jedoch unter Verwendung von *abs.* THF als Lösungsmittel sowie Pd(dba)<sub>2</sub> (**Kat. 7**) als Katalysator bei einer Reaktionszeit von 24 h eine Ausbeute von 64%. Sie liegen damit unter der niedrigsten hier erzielten Ausbeute mit dem Sydnoniminpalladiumkomplex **Kat. 8** mit 71%. Das zeigt, dass die synthetisierten Katalysatoren (**Kat. 1-Kat. 3**) in den meisten Fällen zu deutlich besseren, fast quantitativen Ausbeuten führen.

**Tabelle 30:** Ergebnisse der SONOGASHIRA-HAGIHARA-Kupplung mit Brombenzol (**A'99**) zu Produkt **110**.

Lfd.-Nr.	Katalysator	Ausbeute [%]	Reaktionszeit [h]
1	<b>Kat. 1</b>	85	5
2	<b>Kat. 2</b>	92	5
3	<b>Kat. 3</b>	82	5
4	<b>Kat. 4</b>	82	5
5	<b>Kat. 8</b>	88	48
6	<b>Kat. 9</b>	86	48
7	<b>Kat. 10</b>	75	48
8	<b>Kat. 11</b>	71	48
9	<b>Kat. 12</b>	87	48
10	<b>Kat. 12</b>	22	5
11	<b>Kat. 13</b>	82	48
12	<b>Kat. 13</b>	18	5

Zur Überprüfung, ob dieses Phänomen auf alle anderen Halogenide **B'-J'** zutrifft, wurden im Folgenden verschiedene Halogenide mit 2-Methyl-3-buten-2-ol (**109**) durchgeführt. Um auch die Vielzeitigkeit der Sydnoniminpalladiumverbindungen aufzuzeigen, wurden diese bei vielen Reaktionen zum Vergleich verwendet.

**Tabelle 31:** Ergebnisse der SONOGASHIRA-HAGIHARA-Kupplung mit den Halogeniden **B'-J'**.

Lfd.-Nr.	Halogenid	Produkt	Katalysator	Ausbeute [%]	Reaktionszeit [h]
1	<b>B'</b>	<b>111</b>	<b>Kat. 1</b>	42	5
2	<b>B'</b>	<b>111</b>	<b>Kat. 2</b>	68	5
3	<b>B'</b>	<b>111</b>	<b>Kat. 4</b>	61	5

Fortsetzung Tabelle 31

Lfd.-Nr.	Halogenid	Produkt	Katalysator	Ausbeute [%]	Reaktionszeit [h]
4	B'	111	Kat. 8	76	48
5	B'	111	Kat. 9	85	48
6	B'	111	Kat. 10	63	48
7	B'	111	Kat. 11	51	48
8	B'	111	Kat. 12	60	48
9	B'	111	Kat. 13	63	48
10	C'	112	Kat. 1	35	5
11	C'	112	Kat. 2	80	5
12	C'	112	Kat. 9	45	72
13	C'	112	Kat. 12	61	72
14	C'	112	Kat. 13	56	72
15	D'	113	Kat. 1	15	5
16	D'	113	Kat. 2	65	5
17	D'	113	Kat. 12	58	72
18	D'	113	Kat. 13	56	72
19	E'	114	Kat. 1	25	5
20	E'	114	Kat. 2	59	5
21	E'	114	Kat. 12	48	48
22	E'	114	Kat. 13	46	48
23	F'	115	Kat. 1	75	5
24	F'	115	Kat. 2	95	5
25	F'	115	Kat. 8	64	48
26	F'	115	Kat. 9	72	48
27	F'	115	Kat. 12	69	48
28	F'	115	Kat. 13	78	48
29	G'	116	Kat. 1	75	5
30	G'	116	Kat. 2	95	5
31	G'	116	Kat. 8	64	48
32	G'	116	Kat. 9	72	48
33	G'	116	Kat. 12	69	48
34	G'	116	Kat. 13	78	48
35	H'	117	Kat. 1	20	5

Fortsetzung Tabelle 31					
Lfd.-Nr.	Halogenid	Produkt	Katalysator	Ausbeute [%]	Reaktionszeit [h]
36	<b>H'</b>	<b>117</b>	<b>Kat. 2</b>	32	5
37	<b>H'</b>	<b>117</b>	<b>Kat. 8</b>	25	48
38	<b>I'</b>	<b>118</b>	<b>Kat. 1</b>	85	5
39	<b>I'</b>	<b>118</b>	<b>Kat. 2</b>	97	5
40	<b>I'</b>	<b>118</b>	<b>Kat. 6</b>	95	5
41	<b>J'</b>	<b>119</b>	<b>Kat. 1</b>	91	5
42	<b>J'</b>	<b>119</b>	<b>Kat. 2</b>	97	5
43	<b>J'</b>	<b>119</b>	<b>Kat. 6</b>	95	5

Bei den Halogeniden **B'**-**J'** spiegeln sich die gleichen Auffälligkeiten der eingesetzten Katalysatoren wider. Die Sydnonimine benötigen bei allen Halogeniden eine Reaktionszeit von 48 h, um vergleichbare Ausbeuten zu erreichen, welche die anderen Katalysatoren in 5 h Reaktionszeit erzielen. Beim Einsatz von 1-Bromnaphthalin **B'** kann mit allen eingesetzten Katalysatoren das Produkt **111** in einer Ausbeute > 40% gewonnen werden. In den meisten Fällen werden sogar gute bis sehr gute Ausbeuten (> 60%) erzielt. Die Ausbeuten sind damit höher als in der Literatur (35%) angegeben.<sup>[157]</sup> Auch bei den Reaktionen mit 3-Bromthiophen **F'**, 1-Brom-2,5-dimethylbenzol **G'**, 2-Bromchinolin **I'** und Methyl-4-brombenzoat **J'** konnten definiert größere Ausbeuten als in der Literatur erhalten werden. Dabei stechen die Reaktionen von **109** mit **F'** und mit Ausbeuten > 75% (Tab. 31, Lfd.-Nr. 23-28), sowie Reaktionen von **109** mit **J'** und **Kat. 1**, **Kat. 2** sowie **Kat. 6** bei nahezu quantitativen Ausbeuten > 90% heraus. Bei den beiden Produkten **115** und **119** liegen die Literaturausbeuten bei 59%<sup>[158]</sup> bzw. 67%<sup>[159]</sup>. Ähnliche Ausbeuten wie in der Literatur konnten mit 3-Brompyridin **E'** erzielt werden, dabei befindet sich der Bereich der Ausbeuten zwischen 25% mit **Kat. 1** und 59% mit **Kat. 2**. CAPORALE *et al.* konnten bei gleicher hier angewandter Reaktionsführung eine Ausbeute von 61% erzielen.<sup>[160]</sup> Deutlich geringe Ausbeuten als in der Literatur konnten bei der Umsetzung von 9-Bromphenanthren **C'** (< 81%), 9-Bromanthracen **D'** (< 66%) und 4,4'-Dibrom-1,1'-biphenyl **H'** (< 33%) erreicht werden. Dabei wurden bspw. in der Literatur 77% Ausbeute für das entschützte Produkt des 9-Phenanthrylacetyls (**112**) publiziert, was bei den hier erreichten Ausbeuten bei einer Entschützung nicht erzielt werden könnte.<sup>[157]</sup> Das kann zum einen in einer unterschiedlichen Reaktionsführung und zum anderen an den eingesetzten Katalysatoren begründet sein. Bei den Reaktionen von **109** mit 9-Bromanthracen **D'** konnten bspw. mit verschiedenen Katalysatoren Ausbeuten von 15%-56% erzielt werden.

DANIELE *et al.* setzten, bei gleicher Reaktionsführung,  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  als Katalysator ein und erzielten eine Ausbeute von 79%.<sup>[161]</sup> Es ist daher möglich, dass die hier eingesetzten Katalysatoren mit den voluminösen Halogeniden oder den größeren  $\pi$ -Elektronensystemen Schwierigkeiten haben und somit eine geringe katalytische Aktivität aufweisen.

Werden nun die Sydnoniminpalladiumkomplexe (**Kat. 8-Kat. 13**) näher betrachtet, so wird beobachtet, dass sich die Sydnoniminverbindungen, je nach Aufbau, ein unterschiedliches Verhalten in den Reaktionen aufweisen. Es ergibt sich aus den Reaktionen von **109** mit bromaromatischen Verbindungen **A'-J'** unter Verwendung der bromierten Sydnoniminspezies, **Kat. 8** und **Kat. 9**, in den meisten Fällen weniger Produkt als mit den chlorierten Spezies, **Kat. 10-Kat. 13**. So kann bspw. bei den Reaktionen mit 3-Bromthiophen **F'** (Tab. 31, Lfd.-Nr. 15-28) bei der Verwendung von **Kat. 8** und **Kat. 9** eine Ausbeute von 64% bzw. 72% und bei **Kat. 12** und **Kat. 13** Ausbeute von 69% bzw. 78% erzielt werden.

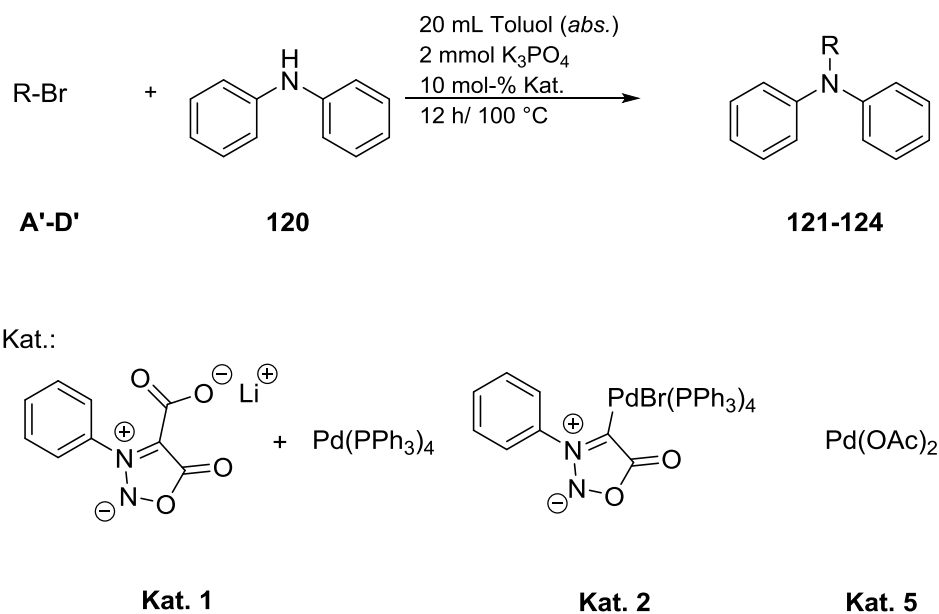
Im Vergleich mit der SUZUKI-MIYaura-Reaktion fällt zusätzlich auf, dass sich die basischen Bedingungen auf das Sydnoncarboxylat ebenfalls auswirken, das Halogenid dabei jedoch entscheidend ist. Im Kontrast zu den anderen Katalysatoren können bei der SONOGASHIRA-HAGIHARA-Reaktion mit **Kat. 1** lediglich geringe Ausbeuten erzielt werden. Werden die Ausbeuten von  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  mit **Kat. 1** verglichen, so kann auch da eine deutliche Verringerung der Ausbeute festgestellt werden. Möglich ist, dass das Sydnon-4-carboxylat **14** nicht an der Reaktion teilnimmt, aber Einfluss auf den Palladiumkomplex oder den Co-Katalysator Kupfer hat, welches die Ausbeuten schmälern kann. Des Weiteren kann sich auch ein Sydnonkupferkomplex aus dem Carboxylat und dem Co-Katalysator bilden, da der Co-Katalysator nicht sehr voluminös ist. Sollte sich ein solcher Komplex bilden, kann das für den Kupfercyclus von Vorteil sein, für den Palladiumcyclus jedoch nicht. Aus den durchgeführten Reaktionen ist jedoch ersichtlich, dass mit **Kat. 1** eine katalytische Wirkung bei der SONOGASHIRA-HAGIHARA-Reaktion vorhanden ist, diese jedoch nicht besser als die der Sydnonpalladiumkomplexe (**Kat. 2**) oder die herkömmlicher Katalysatoren ist.

#### 4.7 BUCHWALD-HARTWIG-Kreuzkupplungsreaktionen

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit der Sydnone in der Katalyse bietet die BUCHWALD-HARTWIG-Kreuzkupplungsreaktion zur Synthese von Arylaminen. Dabei wird in diesem Kapitel Diphenylamin (**120**) mit verschiedenen Organohalogenverbindungen umgesetzt. Die Palladiumkomplexe **Kat. 2** und **Kat. 5** bzw. Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylat (**14**)

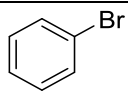
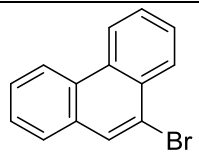
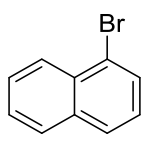
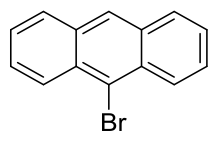


zusammen mit  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  **Kat. 1** wurden bei den hier durchgeführten Reaktionen als Katalysatoren eingesetzt. In Schema 41 ist die entsprechende Reaktion dargestellt und in Tabelle 32 sind die entsprechenden Organohalogenverbindungen aufgeführt.



**Schema 41:** Umsetzung von Diphenylamin (**120**) in BUCHWALD-HARTWIG-Reaktionen.

**Tabelle 32:** Verwendete Halogenide in der BUCHWALD-HARTWIG-Kupplung, im Reaktionsschema 41 mit R-Br bezeichnet.

Nr.	Halogenid	Nr.	Halogenid
<b>A'</b>		<b>C'</b>	
<b>B'</b>		<b>D'</b>	

In Tabelle 33 sind die entsprechenden Reaktionszusammensetzungen, die dabei entstehenden Produkte, sowie die daraus resultierenden Ausbeuten aufgeführt.

**Tabelle 33:** Ergebnisse der BUCHWALD-HARTWIG-Kupplung.

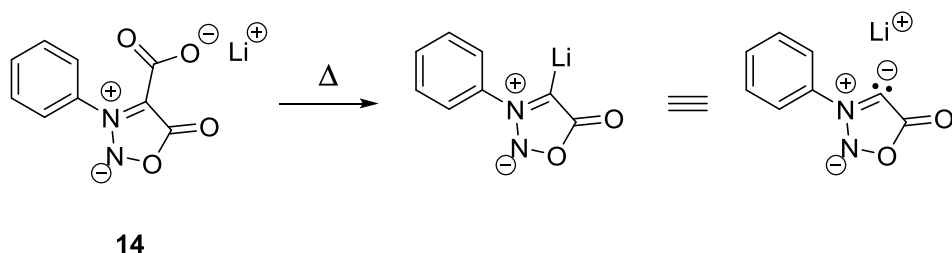
Lfd.-Nr.	Halogenid	Produkt	Katalysator	Ausbeute [%]	Reaktionszeit [h]
1	<b>A'</b>	<b>121</b>	<b>Kat. 5</b>	88	12
2	<b>A'</b>	<b>121</b>	<b>Kat. 2</b>	98	12
3	<b>A'</b>	<b>121</b>	<b>Kat. 1</b>	45	12
4	<b>B'</b>	<b>122</b>	<b>Kat. 5</b>	82	12
5	<b>B'</b>	<b>122</b>	<b>Kat. 2</b>	95	12
6	<b>B'</b>	<b>122</b>	<b>Kat. 1</b>	48	12
7	<b>C'</b>	<b>123</b>	<b>Kat. 5</b>	62	12
8	<b>C'</b>	<b>123</b>	<b>Kat. 2</b>	70	12
9	<b>C'</b>	<b>123</b>	<b>Kat. 1</b>	31	12
10	<b>D'</b>	<b>124</b>	<b>Kat. 5</b>	0	12
11	<b>D'</b>	<b>124</b>	<b>Kat. 2</b>	0	12
12	<b>D'</b>	<b>124</b>	<b>Kat. 1</b>	0	12

Aus der Tabelle 33 geht hervor, dass sich Sydnone als Liganden für Metalkatalysatoren in BUCHWALD-HARTWIG-Kreuzkupplungsreaktion eignen und z. T. hohe, nahezu quantitative Ausbeuten liefern. Bei den Reaktionen mit Brombenzol **A'** können mit dem Sydnonpalladiumkomplex **Kat. 2** und mit Pd(OAc)<sub>2</sub> (**Kat. 5**) höhere Ausbeuten (98% bzw. 88%) erzielt werden, als XIE *et al.*<sup>[162]</sup> bei gleicher Reaktionsführung (61%) publiziert haben. Sie setzten jedoch bei ihrer Reaktion Natrium-*tert*-butanolat als Base und Pd(dba)<sub>2</sub> als Katalysator ein und hatten eine Reaktionszeit von 16 h. Bei der Reaktion mit 1-Bromnaphthalin **B'** können mit allen drei Katalysatoren höhere Ausbeuten als bei LIU *et al.*<sup>[163]</sup> erzielt werden. LIU *et al.* setzen in ihrer Reaktion Iodbenzol mit *N*-Phenyl-1-naphthylamin um und setzen dabei neben Pd(OAc)<sub>2</sub> Kupfer(I)iodid als Co-Katalysator ein. Sie erzielten bei einer Reaktionstemperatur von 120 °C und einer Reaktionszeit von 21 h eine Ausbeute von 38%. Bei den Reaktionen von **Kat. 2** und **Kat. 5** konnten dagegen Ausbeuten > 80% und bei der Reaktion mit **Kat. 1** > 48% erzielt werden. Bei den Reaktionen mit 9-Bromphenanthren **C'** können mit allen drei eingesetzten Katalysatoren Ausbeuten < 70% erzielt werden (Tab. 33, Lfd.-Nr. 7-9), was geringere Ausbeuten sind als MINGXIN *et al.*<sup>[164]</sup> in ihrer Reaktion erreichen konnten (92%). Das kann mit der Größe des Substituenten und der Problematik bei der Präkomplexbildung erklärt werden. Ebenfalls auffällig ist bei allen drei Katalysatoren, dass die Reaktionen mit 9-Bromanthracen **D'** nicht zu dem gewünschten Produkt führen. Das wahrscheinlich in der sterischen Hinderung des Anthracenylsubstituenten liegen, welche größer als bei dem Phenanthrenedukt **C'** ist.

Zudem fällt ebenfalls auf, dass die Ausbeuten (31-48%) bei den Reaktionen mit dem Sydnoncarboxylat **14** bei gleicher Reaktionszeit weit unter den Ausbeuten des Palladiumacetats (**Kat. 5**) und der des Sydnonpalladiumkomplexes (**19** bzw. **Kat. 2**) liegen. Das kann zum einen an den basischen Bedingungen liegen, die diese Reaktion benötigt und zum anderen an der Reaktionszeit. Beides konnte jedoch ausgeschlossen werden, da sich die Ausbeuten bei Verdopplung der Reaktionszeit nicht signifikant erhöht haben. Auch bei der Absenkung des pH-Werts wurde keine Verbesserung ersichtlich, wie es zuvor bei der SUZUKI-MIYAUURA-Reaktion der Fall war. Im Vergleich mit der SONOGASHIRA-HAGIHARA-Reaktion fällt auf, dass die basischen Bedingungen in diesem Fall Auswirkungen auf das Sydnoncarboxylat **14** haben.

## 5 Sydnon-4-carboxylate

In Kapitel 3 wurde bereits beschrieben, dass die Sydnon-4-carboxylate Vorläuferverbindungen von Sydnoncarbenen sind. Die Sydnoncarbene können aus den Sydnon-4-carboxylaten, u. a. durch Decarboxylierung, dargestellt werden (Schema 42).



**Schema 42:** Thermische Decarboxylierung am Beispiel des Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylats (**14**).

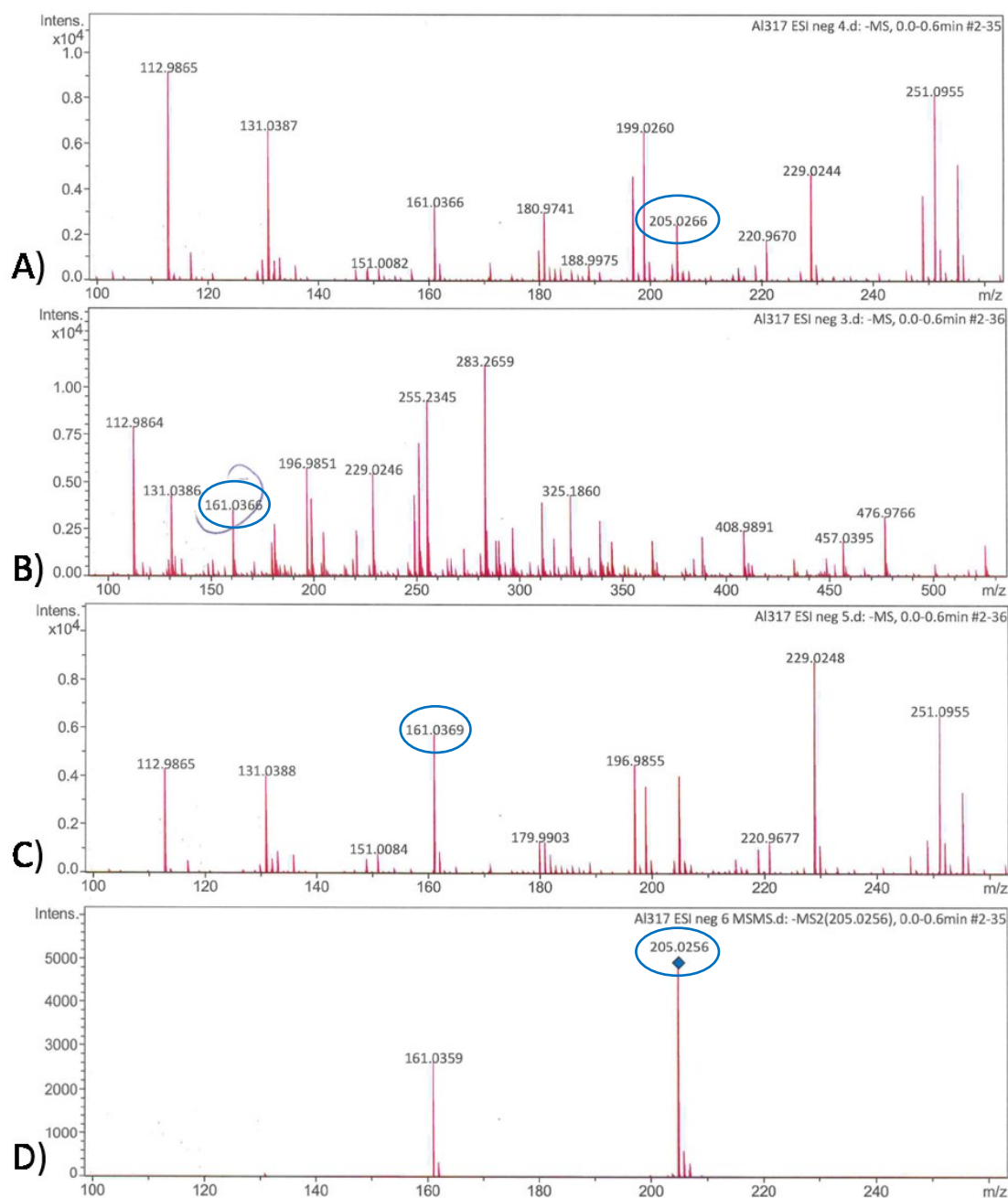
Wie auch an den Katalysereaktionen in Kapitel 4 festgemacht werden kann, bringt diese Decarboxylierung verschiedene Eigenschaften mit sich, die sich sowohl positiv als auch negativ auf die entsprechende Reaktion auswirken können. Das Verhalten der Sydnon-4-carboxylate als reiner Feststoff unterscheidet sich jedoch stark von dem in Lösung. Diese Verhaltensweisen werden in den folgenden Abschnitten mittels verschiedener Spektroskopiearten und theoretischen Berechnungen genauer untersucht.

### 5.1 Decarboxylierung mittels ESI-Massenspektrometrie

Da verschiedene Sydnonverbindungen medizinische Wirkungen aufwiesen, wurden Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylat (**14**) und Lithium-*N*-mesitylsydnon-4-carboxylat (**15**) in einem biochemischen Labor auf Wirkung gegen Zellmutationen getestet. Lithium-*N*-phenylsydnon-

4-carboxylat (**14**) zeigte eine positive Wirkung bei der Zugabe in die Zellen und Lithium-*N*-mesitylsydnnon-4-carboxylat (**15**) nicht. Bei den darauffolgenden analytischen Messungen im Biolabor des Lithium-*N*-phenylsydnnon-4-carboxylats (**14**) fiel auf, dass bspw. die NMR-Spektren reproduzierbar waren, die Massenspektren jedoch nicht. Beide Carboxylate **14** und **15** wurden wegen dieser Auffälligkeiten mittels ESI-MS genauer untersucht.

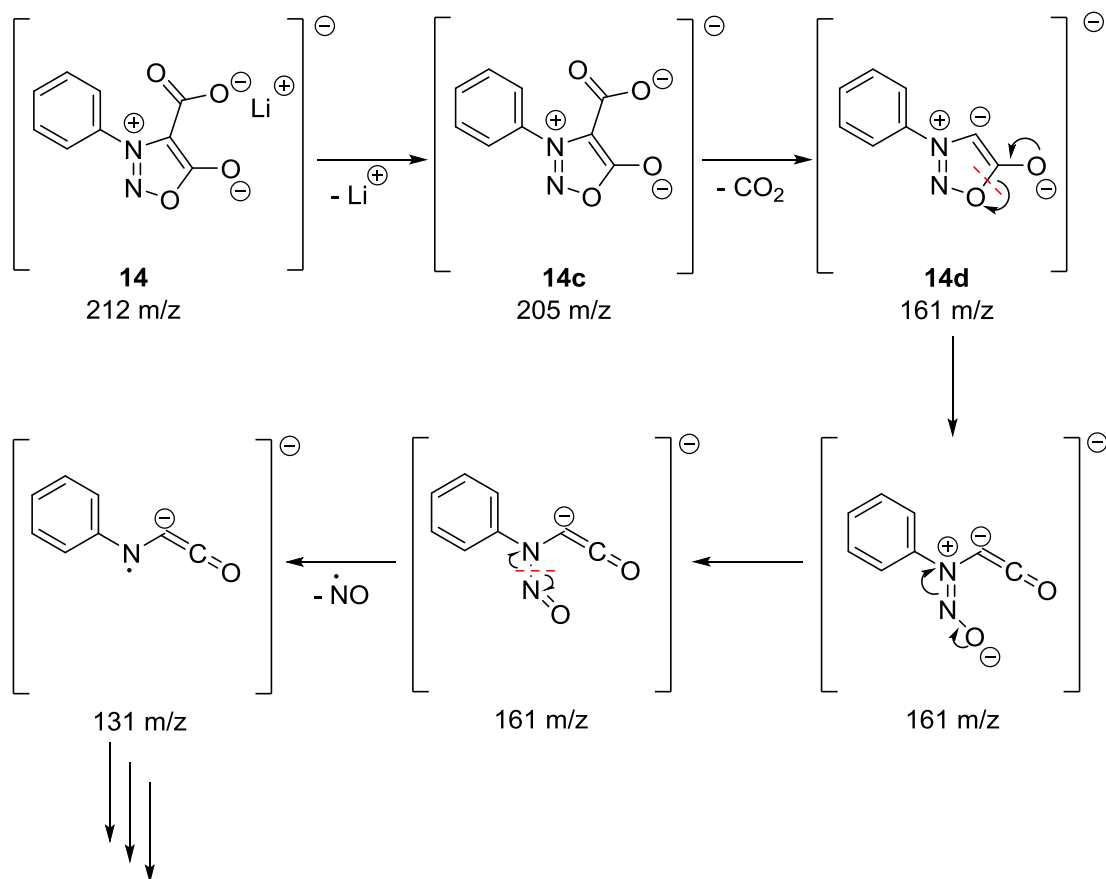
Im niederaufgelösten ESI-MS sind verschiedene Signale der beiden Verbindungen zu finden. Das Lithium-*N*-phenylsydnnon-4-carboxylat (**14**) zeigt Signale, wie 329.0 Da, die auf das Vorhandensein des entsprechenden *N*-Phenylsydnnoncarbans hindeuteten. 329.0 Da (50%) entspricht dem Cluster  $[(M-CO_2)+(M-CO_2-Li)]^9$ . Da dieses Signal jedoch nur als Hinweis zu werten ist, wurden verschiedene hochauflösende ESI-MS-Messungen durchgeführt. Allein aufgrund der Variation der Fragmentierungsenergie in der Kollisionszelle des hochauflösenden ESI-MS-Geräts wurden verschiedene Ergebnisse erhalten. Bei einer Energie von 10 eV in der Kollisionszelle sind viele Signale zu erkennen, die jedoch nicht zu den erwarteten Molmassen gehören. Bei Energien von 7 eV bzw. 5 eV nimmt die Anzahl der Signale deutlich ab, die Signale der zu erwartenden Molmassen nehmen an Intensität zu. Wenn keine Energie an die Kollisionszelle angelegt wird, demnach bei 0 eV gemessen wird, ist ein eindeutiges Fragmentierungsmuster zu erkennen. Im Anionenmodus zeigte sich dabei für das Lithium-*N*-phenylsydnnon-4-carboxylat (**14**) ein charakteristisches Muster. Die Spektren von **14** sind in Abbildung 13 und der dazugehörige Fragmentierungsweg in Schema 43 dargestellt.



**Abbildung 13:** Massenspektren von Lithium-*N*-phenylsydn-4-carboxylat (**14**). A) 10 eV, B) 7 eV, C) 5 eV und D) 0 eV in der Kollisionszelle.

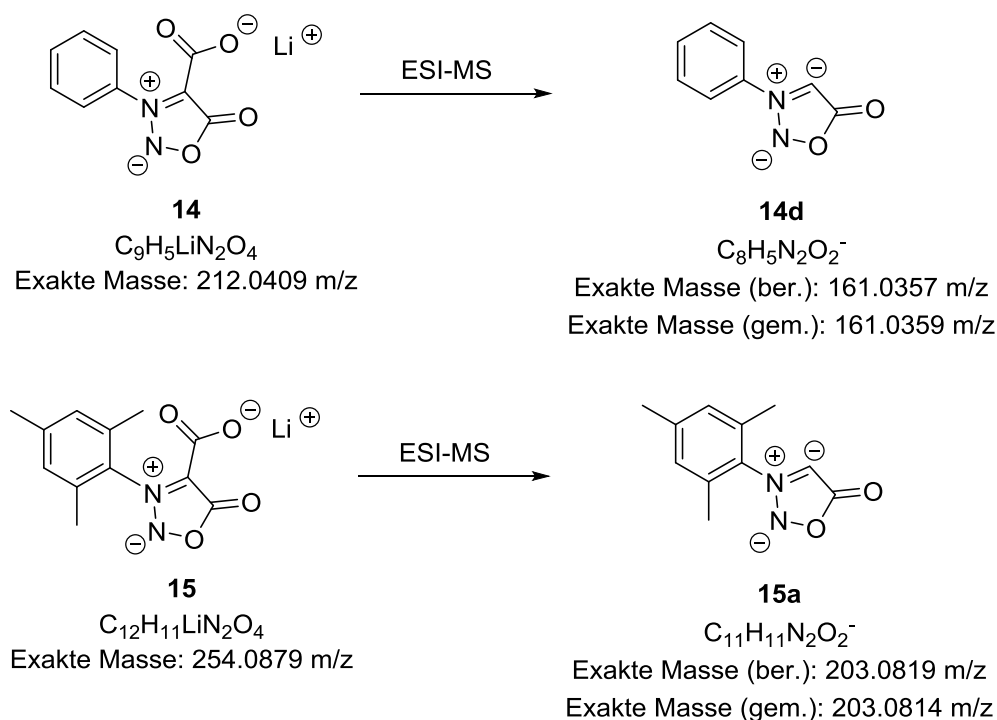
In Abbildung 13 Spektrum D) können die ersten Fragmentierungsschritte beobachtet deutlich werden. Das Lithiumkation löst sich als erstes aus dem Molekül, das zeigt sich im Signal von 205.0256 m/z. Durch die Abspaltung des Lithiumkations nimmt das Carboxylat stark an Stabilität ab. Die darauffolgende Decarboxylierung geht daher schnell von statten, das zeigt das Signal bei 161.0359 m/z, welches dem lithiumfreien und decarboxylierten *N*-Phenylsydn-carben (**14d**) entspricht. Im Anschluss an die Decarboxylierung kommt es zur Ringöffnung des Sydnonrings und zur darauffolgenden Abspaltung des Nitrosylradikals. Dann spaltet sich, wie

auch schon DOUGHERTY *et al.*<sup>[165]</sup> postuliert haben, Kohlenstoffmonoxid ab und im Anschluss das Cyanid, bis nur noch der Aromat im Kationenmodus zu finden ist. In Schema 42 ist der Fragmentierungsweg des Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylats (**14**) dargestellt.



**Schema 43:** Ablauf der Fragmentierung des Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylats (**14**).

Das Lithium-*N*-mesitylsydnon-4-carboxylat (**15**) zeigt im Anionenmodus des niederaufgelösten ESI-MS ein Signal bei 203.1 Da, was dem lithiumfreien und decarboxylierten *N*-Mesitylsydnoncarben (**15a**) entspricht. Auch hier wurde ein hochaufgelöstes ESI-MS zur Bestätigung vermessen, welches das gleiche Fragmentierungsmuster wie das Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylat (**14**) aufweist und weitere Hinweise auf das Vorhandensein des entsprechenden *N*-Mesitylsydnoncarbena (**15a**) (203.0814 m/z) gibt. Das Mesitylkation ist mit einem Signal von 119.0854 m/z in dessen Massenspektren ebenfalls zu finden.

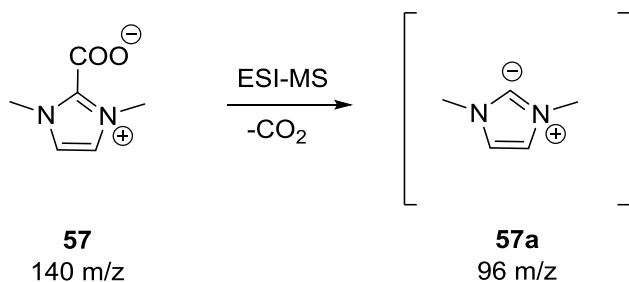


**Schema 44:** Decarboxylierung der Sydnon-4-carboxylate **14** und **15** mittels ESI-MS.

Die Existenz des Carbens konnte somit durch eine Decarboxylierungsreaktion mittels nieder- und hochauflöster ESI-MS nachgewiesen werden.

### 5.1.1 ESI-MS der Decarboxylierung von Dimethylimidazol-2-carboxylat

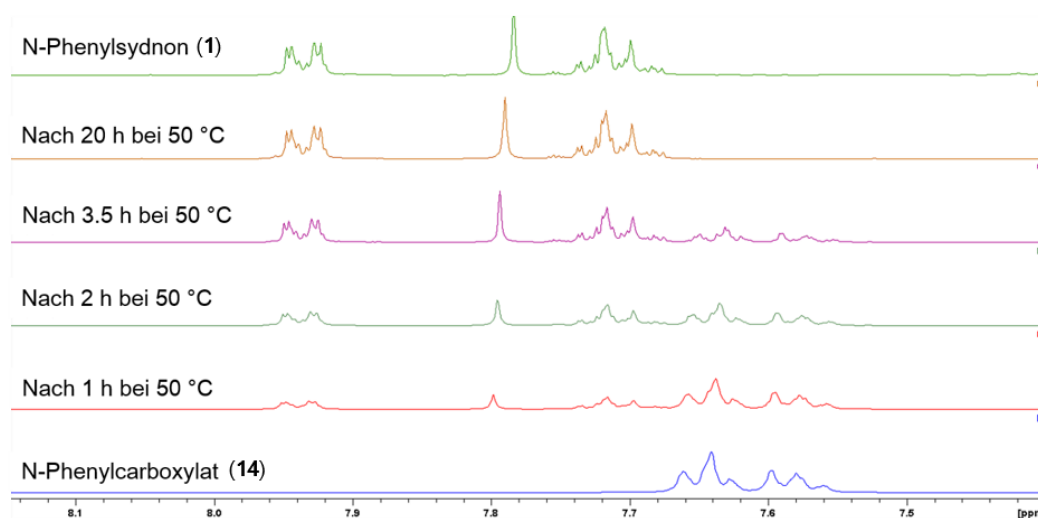
Beim Dimethylimidazol-2-carboxylat (**63**), welches u. a. als Ligand in Carben-Kupfer(I)-Komplexen eingefügt wird<sup>[165]</sup>, kann die Decarboxylierung ebenfalls mittels ESI-MS geschehen und gut verfolgt werden. Dabei ist der erste Fragmentierungsschritt die Abspaltung der Carboxylatgruppe, welche die Signale bei 140.0586 m/z und 96.0687 m/z zeigt (Schema 45). Im Anschluss an die Decarboxylierung kann es auch hier direkt zur Ringöffnung oder zur Abspaltung einer Methylgruppe kommen.



**Schema 45:** Decarboxylierung des Dimethylimidazol-4-carboxylats (**63**) mittels ESI-MS.

## 5.2 Decarboxylierungsverfolgung mittels NMR-Spektroskopie

Wie bereits erwähnt, verhalten sich die Sydnon-4-carboxylate als reiner Feststoff anders als in Lösung. So wurde beim Vermessen des Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylats (**14**) in DMSO- $d_6$  festgestellt, dass in trockenem Lösungsmittel keine Decarboxylierung oder Zersetzung des Moleküls erkennbar ist. Nach einigen Tagen in derselben Lösung setzte die Decarboxylierung jedoch ein, da Luftfeuchtigkeit in die Lösung diffundieren konnte. Damit wurde herausgefunden, dass das Lagern dieser Lösung unter Inertbedingungen konservierende Wirkung hat und die Decarboxylierung so später eintritt.

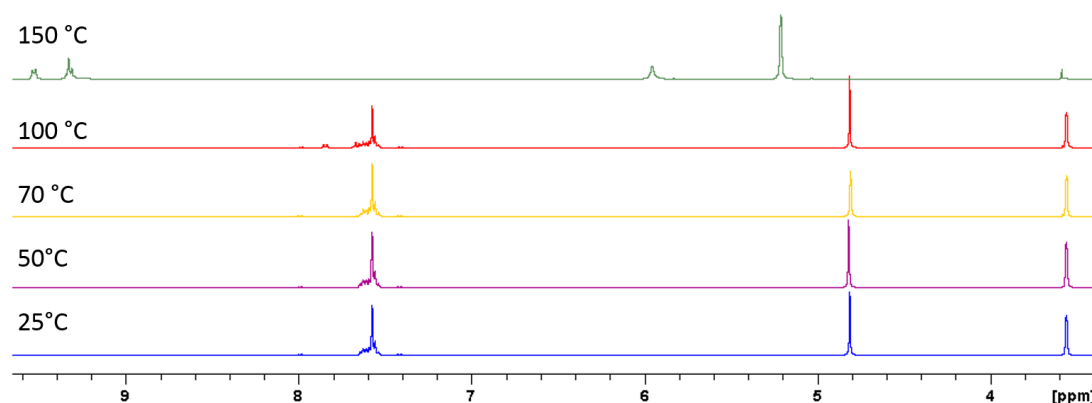


**Abbildung 14:** Decarboxylierungsverlauf des Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylats (**14**) bei 50 °C in DMSO- $d_6$  im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, alle Proben wurden bei 25 °C vermessen.<sup>[167,168]</sup>

Für die spektroskopischen Untersuchungen wurde die Probe in einem Heizblock auf 50 °C erwärmt und zu verschiedenen Zeiten (1 h, 2 h, 3.5 h und 20 h) bei Raumtemperatur vermessen. In Abbildung 14 sind die entsprechenden Spektren dargestellt. Am wachsenden Signal bei ca. 7.80 ppm ist eindeutig zu erkennen, dass das Molekül erst decarboxyliert und anschließend reprotoniert. Zusätzlich kann beobachtet werden, wie das Multiplett bei 7.55 ppm bis 7.60 ppm kleiner wird und die Multipletts bei 7.70 ppm bis 7.75 ppm und bei 7.95 ppm bis 7.95 ppm entstehen und über den Zeitraum der Erwärmung stetig anwachsen. Nach einer Erwärmung von 20 h hat sich das Spektrum des Sydnon-4-carboxylats **14** dem des Phenylsydnons **1** komplett angepasst. Das Phenylsydnon **1** hat sich demnach durch die Erwärmung aus dem Carboxylat **14** gebildet. In diesem Fall ist es im Gegensatz zu anderen *N*-heterocyclischen Carboxylaten<sup>[169,170]</sup> so, dass das Wasser im DMSO- $d_6$  das Molekül nicht stabilisiert, sondern die Decarboxylierung erst ermöglicht. Die freiwerdende Base Lithiumhydroxid nimmt das



abgespaltene  $\text{CO}_2$  auf und bildet Lithiumhydrogencarbonat, da sich das *N*-Phenylsydnnon (**1**) zurückbildet und die Sydnnonverbindung nicht durch das Lithiumhydroxid zersetzt wird. Wird zu dem Lithium-*N*-phenylsydnnon-4-carboxylat (**14**) in  $\text{DMSO-d}_6$  Lithiumhydroxid gegeben, so zersetzt sich dieses und im NMR-Spektrum sind nur noch Signale des Phenylrests zu finden. Wird zu der gleichen Lösung Lithiumcarbonat gegeben, bleibt das Lithium-*N*-phenylsydnnon-4-carboxylat (**14**) erhalten. Dieses Phänomen kann auch in der Reaktionslösung der Katalyse beobachtet werden. Dafür wurde das Lithium-*N*-phenylsydnnon-4-carboxylat (**14**) in Dioxan- $\text{d}_6$  gelöst und mit  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{CD}_3\text{COOD}$  versetzt. Diese Lösung wurde auf verschiedene Temperaturen von 25 °C bis 150 °C für jeweils 30 Minuten erwärmt und bei Raumtemperatur vermessen (Abb. 15). Dabei wird deutlich, dass in diesem Fall das Lithium-*N*-phenylsydnnon-4-carboxylat (**14**) bei einer Temperatur zwischen 100 °C und 150 °C decarboxyliert und reprotoniert wird. Durch die Base, die im Lösungsmittel vorhanden ist, wird das  $\text{CO}_2$  direkt abgefangen. Auf eine Vergleichsmessung mit einem Zusatz des  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  wurde verzichtet, da sich die Signale der Triphenylphosphinsubstituenten mit den Signalen des *N*-Phenylsydnnon-4-carboxylats (**14**) überlagern.

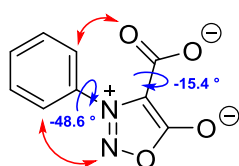


**Abbildung 15:** Decarboxylierungsverlauf des Lithium-*N*-phenylsydnnon-4-carboxylats (**14**) bei 25 °C bis 150 °C in Dioxan- $\text{d}_6$  im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, alle Proben wurden bei 25 °C vermessen.

Sowohl das DMSO, als auch das 1,4-Dioxan müssen bei der Decarboxylierung eine besondere Rolle spielen, da die NMR-Messungen in  $\text{D}_2\text{O}$  und auch die Aufnahme des Lithium-*N*-phenylsydnnon-4-carboxylats (**14**) in deionisiertem Wasser keine Zersetzung, sondern lediglich eine Lösung des Carboxylats aufweisen.

### 5.3 DFT-Rechnungen zum Lithium-*N*-phenylsydnnon-4-carboxylat

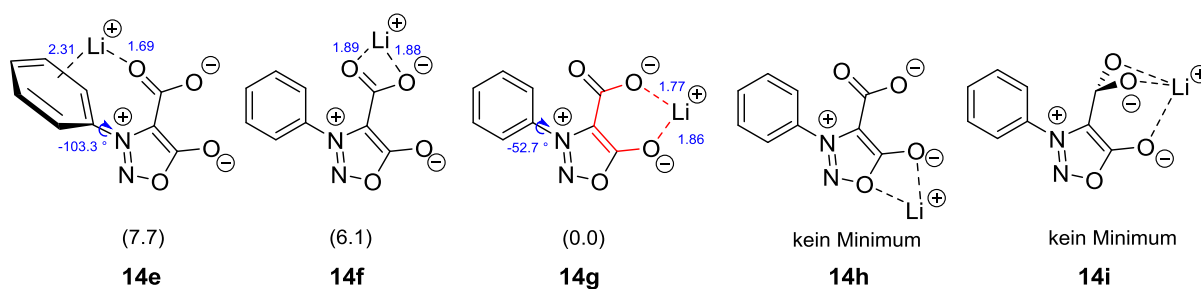
Um Einblicke in den Mechanismus der Decarboxylierung zu erhalten, wurden im folgenden Abschnitt DFT-Rechnungen mit dem Lithium-*N*-phenylsydnnon-4-carboxylat (**14**) als zu untersuchendes System durchgeführt. Zuerst wurde die Struktur für das Dianion und mehrere Strukturen der Kontakt-Ionenpaar-Komplexe des Carboxylats **14** berechnet. Die Berechnungen zeigen, dass das Anion aufgrund der Wechselwirkungen und der sterischen Hinderung zwischen dem Phenylring und der Carboxylatgruppe nicht planar ist. Wie in Abbildung 16 aufgezeigt, ist sowohl der Phenylrest des Lithium-*N*-phenylsydnnon-4-carboxylats (**14**) um  $-48.6^\circ$ , als auch die Carboxylatgruppe um  $-15.4^\circ$ , am Sydnnonring verdreht.



**Abbildung 16:** Berechnete Struktur des Dianions des *N*-Phenylsydnnon-4-carboxylats (**14**). Die Torsionswinkel sind in blau dargestellt.<sup>iv</sup>

Auch bei dem Kontakt-Ionenpaar-Komplex von Lithium-*N*-phenylsydnnon-4-carboxylat (**14**) ist aufgrund der Wechselwirkungen und der sterischen Hinderung kein planares Molekül zu erwarten. In den dargestellten Sydnnon-4-carboxylaten ist immer ein Lithiumkation vorhanden. Lithium hat gegenüber anderen Alkalimetallen einen vergleichsweise hohen kovalenten Bindungscharakter, welcher durch die entsprechenden Reste stark variiert werden kann.<sup>[171]</sup> Die verschiedenen Möglichkeiten der Lage des Lithiumkations im Lithium-*N*-phenylsydnnon-4-carboxylat (**14**), welche ebenfalls einen Einfluss auf die Struktur haben kann, sind in Abbildung 17 dargestellt.

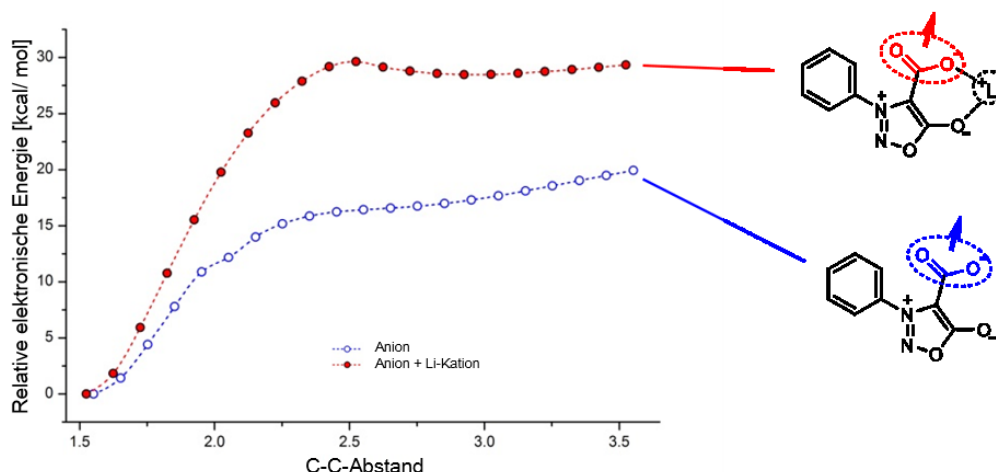
<sup>iv</sup>  $\omega$ B97X-D/6-311++G(3df,3pd) + temp. corr. (25 °C, 1 mol/dm<sup>3</sup>) + solv. corr. (SMD, DMSO).



**Abbildung 17:** Berechnete Strukturen des Kontakt-Ionenpaar-Komplexes des Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylats (**14**). Ausgewählte interatomare Abstände (in Å) und Torsionswinkel sind in blau dargestellt. Die relativen freien Energiewerte in kcal/mol sind in Klammern angegeben.<sup>v</sup>

Bei der ersten Möglichkeit müssten der Phenylring und der Sydnonring noch weiter gegeneinander verdreht sein als es bei der berechneten Dianionenstruktur aus Abbildung 16 der Fall ist. Die Strukturen **14f** und **14h** haben das Kation an den freien Elektronenpaaren der Sauerstoffatome angelagert, aber auch diese, genauso wie die Struktur **14i** sind energetisch sehr ungünstig und im Falle von Struktur **14i** auch sterisch gehindert. In der stabilsten Struktur **14g** beträgt die Torsion des Phenylrings  $-52.7^\circ$ . Diese Ergebnisse legen nahe, dass sich die energetisch bevorzugte Position des Lithiumkations zwischen dem Carboxylatsauerstoff und dem exocyclischen Sauerstoffatom befindet. Dabei bildet sich mit dem Lithiumkation über die Carboxylatgruppe, C4, C5 und dem exocyclischen Sauerstoff ein sechsgliedriger Ring aus (Abb. 20, Verbindung **14g**, in rot). An dieser Position induziert das positiv geladene Lithium den Elektronentransfer vom elektronenreichen Carbenkohlenstoff (C4) zum Carboxylat und verstärkt die C-C-Bindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen. Dieses spiegelt sich auch in den IR-spektroskopischen Beobachtungen wider, die von Sydnoncarboxylaten in THF gemacht wurden. Bei den IR-Messungen konnte eine Rotverschiebung der exocyclischen CO-Streckschwingung beobachtet werden, welche durch die Wechselwirkung des Sauerstoffs mit dem Lithiumkation erklärt werden.<sup>[172]</sup>

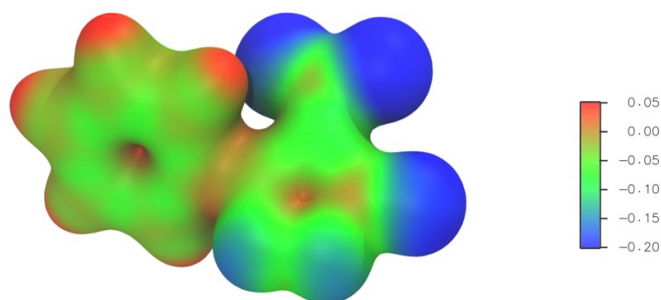
<sup>v</sup>  $\omega$ B97X-D/6-311++G(3df,3pd) + temp. corr. (25 °C, 1 mol/dm<sup>3</sup>) + solv. corr. (SMD, DMSO), values in kcal/mol units.



**Abbildung 18:** Relative elektronische Energie des Lithium-*N*-phenylsydnnon-4-carboxylats (**14**).<sup>vi</sup>

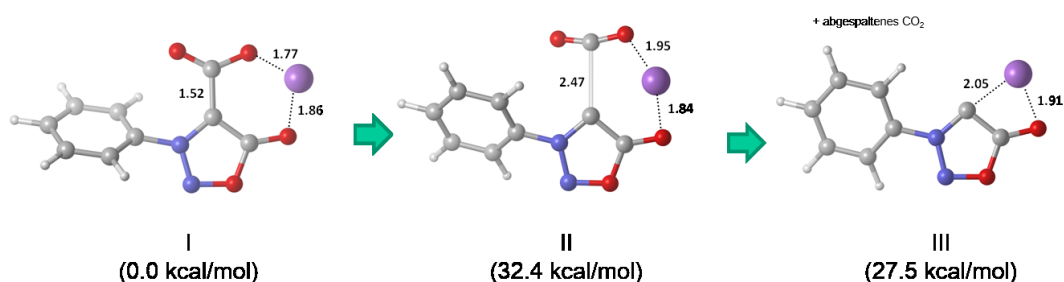
Die Stabilisierungseffekte des Lithiumkations wurden zusätzlich über potentielle Energieoberflächenscans untersucht. Im Verlauf der Berechnungen wurde eine Reihe von eingeschränkten Optimierungen durchgeführt, während der C-C-Bindungsabstand zwischen dem Sydnnon und der Carboxylatgruppe systematisch variiert wurde. In Abbildung 18 sind die Ergebnisse der relativen elektronischen Energie des C-C-Bindungsabstands sowohl für den Kontakt-Ionenpaar-Komplex des Lithium-*N*-phenylsydnnon-4-carboxylats (**14g**) als auch für den des Dianions im Vakuum dargestellt. Im Fall des freien Dianions nimmt die Elektronenenergie allmählich mit steigendem C-C-Bindungsabstand zu. Es können aber keine lokalen Maxima auf der Potentialoberfläche lokalisiert werden. Die berechnete relative elektronische Energie ist für den Komplex des Kontakt-Ionenpaares fortwährend höher als die des freien Dianions. Die Energieverläufe zeigen ebenfalls, dass das Lithiumkation die gesamte Struktur des Moleküls stabilisiert. Dieses könnte eine Erklärung für den Stabilitätsverlust des Moleküls bei Abspaltung des Lithiumkations in den ESI-MS-Messungen sein. Zusätzlich zu der Struktur wurde die Elektronendichteverteilung berechnet. Dabei fällt auf, dass die Elektronendichte an den Sauerstoffatomen am höchsten ist. Außerdem ist die Elektronendichte am N2-Stickstoff sehr hoch, wohingegen die Wasserstoffatome und auch die Bindung zwischen dem Phenylring und dem N3-Stickstoff elektronenarm sind. In Abbildung 19 ist die Elektronendichteverteilung im Sydnnon-4-carboxylat **14** dargestellt.

<sup>vi</sup>  $\omega$ B97X-D/6-311G(d,p) in vacuum, values in kcal/mol units.



**Abbildung 19:** Elektronenverteilung im *N*-Phenylsydnon-4-carboxylat **14**.<sup>vii</sup>

Für die Berechnungen der Decarboxylierung wurden verschiedene Szenarien angenommen. Die erste angenommene Möglichkeit, wie die Decarboxylierung erfolgt, ist über den Kontakt-Ionenpaar-Komplex **14g**. Es wurde dabei angenommen, dass die Reaktionen bei 25 °C in DMSO sowohl unter wasserfreien Bedingungen (Schema 46), als auch unter Anwesenheit eines (Schema 47) oder zweier Wassermoleküle (Schema 48) stattfinden.

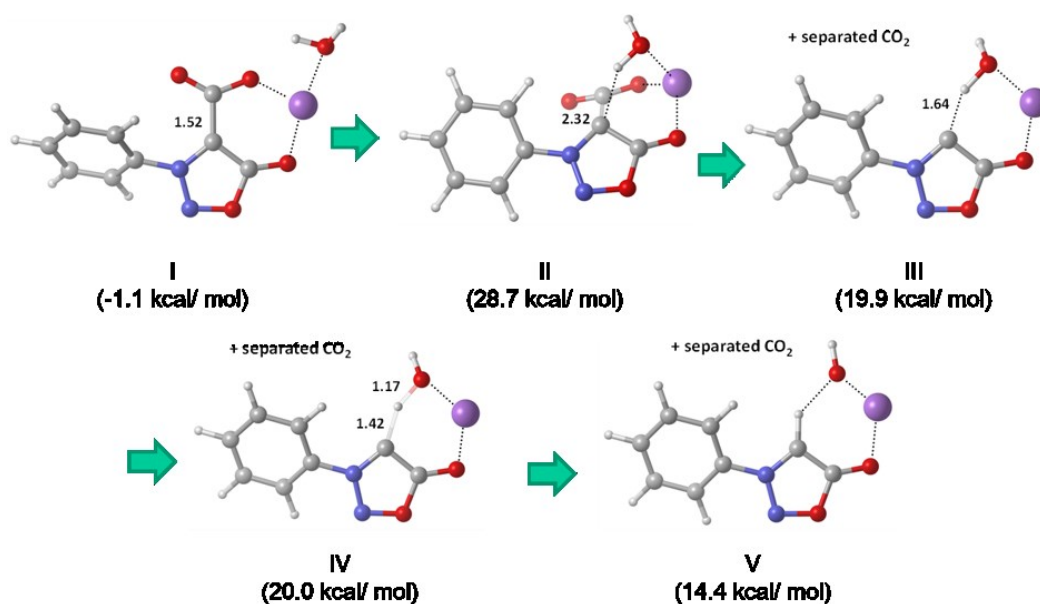


**Schema 46:** Berechnete Decarboxylierung des Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylats (**14**) unter wasserfreien Bedingungen. Die relativen Gibbs-Werte der freien Energie sind in kcal/mol angegeben und ausgewählte Bindungslängen in Å.<sup>viii</sup>

Bei der Decarboxylierung des Kontaktionenpaares ohne Wasser dehnt sich der über das Lithiumkation verbrückte Sechsring aus. Das CO<sub>2</sub> spaltet sich bei einer Bindungslänge von ca. 2.47 Å ab (Schema 46, II). Bei der Berechnung der wasserfreien Reaktion wird als Höhe der freien Energiebarriere ein Wert von 32.4 kcal/mol ermittelt und der Prozess der Abspaltung wird als hoch endergonisch (27.5 kcal/mol) vorhergesagt (Schema 46, III).

<sup>vii</sup> ESP at  $\omega$ B97X-D/6-311++G(3df,3pd) in vacuum,  $\rho = 0.02$  au.  $\omega$ B97X-D/6-311++G(3df,3pd) + temp. corr. (25 °C, 1 mol/dm<sup>3</sup>).

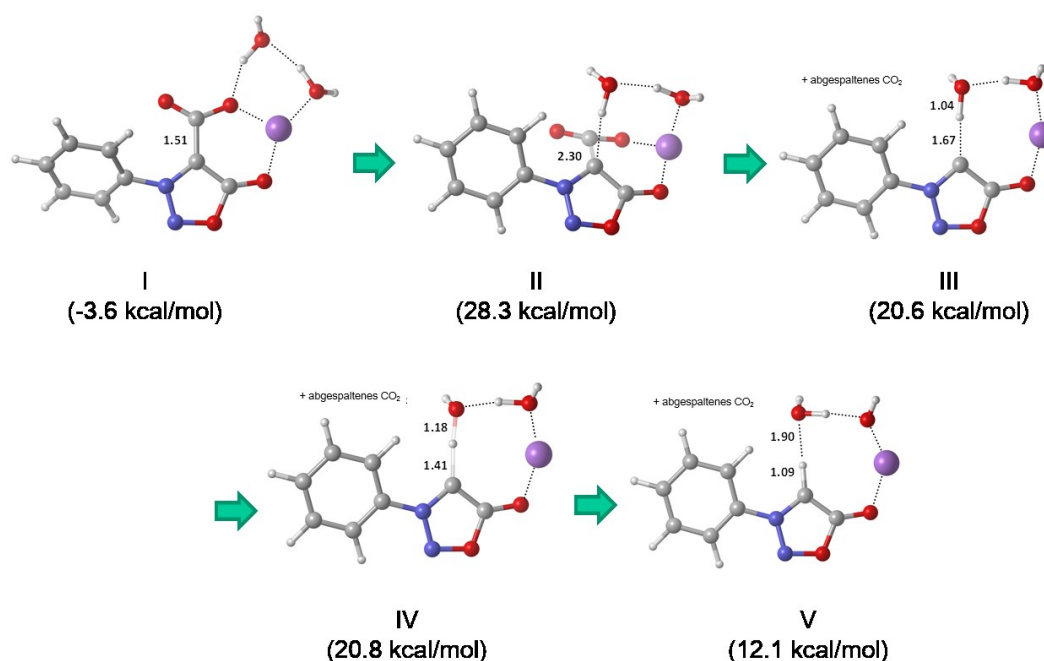
<sup>viii</sup>  $\omega$ B97X-D/6-311++G(3df,3pd) + temp. corr. (25 °C, 1 mol/dm<sup>3</sup>) + solv. corr. (SMD, DMSO), values in kcal/mol units.



**Schema 47:** Berechnete Decarboxylierung des Lithium-*N*-phenylsydnnon-4-carboxylats (14) bei Anwesenheit eines Wassermoleküls. Die relativen Gibbs-Werte der freien Energie sind in kcal/mol angegeben und ausgewählte Bindungslängen in Å.<sup>ix</sup>

Der erste Schritt bei der Decarboxylierung unter Anwesenheit eines Wassermoleküls ist die Anlagerung des Wassermoleküls an das Lithiumkation (Schema 47, I). Anschließend lagert sich das Wassermolekül zusätzlich an das C4-Kohlenstoffatom, dabei entstehen im Übergangszustand (Schema 47, II) zwei weitere Sechringe. Diese Anlagerung des Wassermoleküls an den C4-Kohlenstoff leitet die Abspaltung der Carboxylatgruppe ein. Nach der Abspaltung der Carboxylatgruppe wird das Sydnnon reprotoniert und weiterhin sowohl über das Lithium als auch über die Hydroxylgruppe stabilisiert (Schema 47, V). Für die Höhe der freien Energiebarriere der Decarboxylierung wird in diesem Fall ein Wert von 28.7 kcal/mol berechnet (Schema 47, II).

<sup>ix</sup>  $\omega$ B97X-D/6-311++G(3df,3pd) + temp. corr. (25 °C, 1 mol/dm<sup>3</sup>) + solv. corr. (SMD, DMSO), values in kcal/mol units.

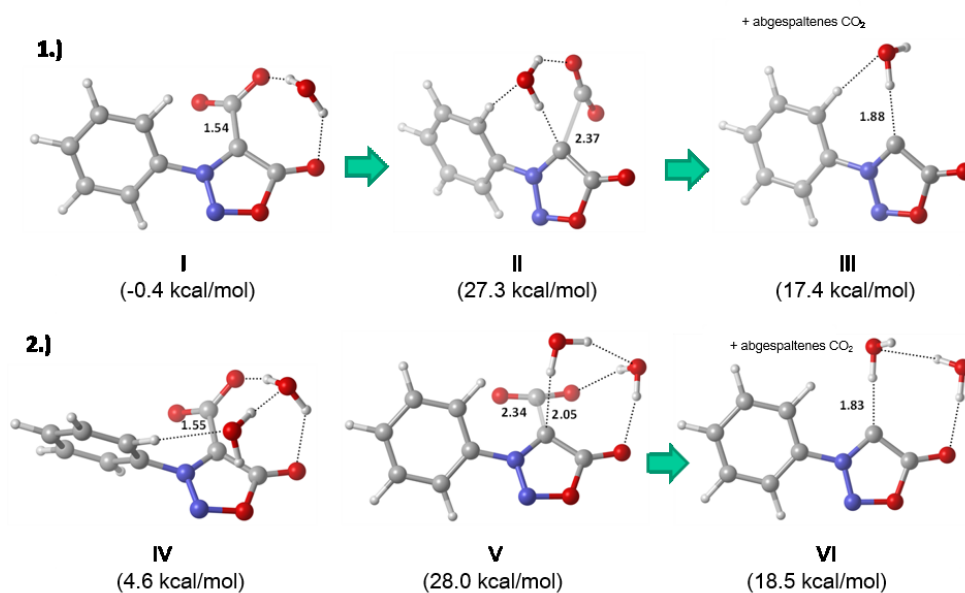


**Schema 48:** Berechnete Decarboxylierung des Lithium-*N*-phenylsydnnon-4-carboxylats (**14**) bei Anwesenheit zweier Wassermoleküle. Die relativen Gibbs-Werte der freien Energie sind in kcal/mol angegeben und ausgewählte Bindungslängen in Å.<sup>x</sup>

Bei der Decarboxylierung unter Anwesenheit zweier Wassermoleküle, wird im ersten Schritt der sechsgliedrige Anordnung über das Lithium im Carboxylat **14** durch die Anlagerung der Wassermoleküle verändert (Schema 48, I). Anschließend wird CO<sub>2</sub> aus dem Molekül abgespalten (Schema 48, II) und es entsteht ein über die Wassermoleküle und das Lithiumkation verbrückter achtegliedriger Übergangszustand (Schema 48, III). Danach wird das Sydnnon protoniert, während es durch die Wassermoleküle und das Lithiumkation weiter stabilisiert wird. Die Höhe der freien Energiebarriere der Decarboxylierung in der Reaktion mit zwei Wassermolekülen wird auf 28.3 kcal/mol berechnet und ist somit geringer als bei der Reaktion mit einem Wassermolekül (Schema 48, II).

Da die beobachtete Reaktion in feuchtem DMSO auftritt, welches die Dissoziation des Lithium-*N*-phenylsydnnon-4-carboxylats (**14**) ermöglicht, wurde auch die Decarboxylierung des freien Dianions untersucht.

<sup>x</sup>  $\omega$ B97X-D/6-311++G(3df,3pd) + temp. corr. (25 °C, 1 mol/dm<sup>3</sup>) + solv. corr. (SMD, DMSO), values in kcal/mol units

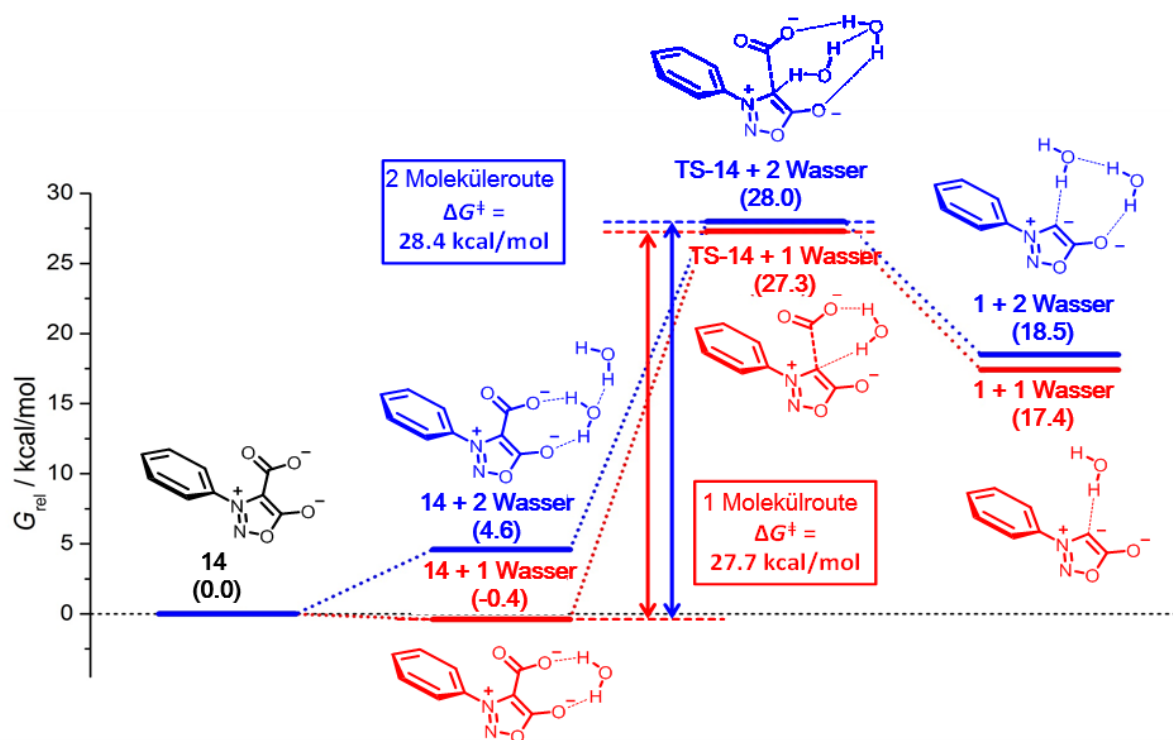


**Schema 49:** Berechnete Mechanismen der Decarboxylierung des Dianions des *N*-Phenylsydn-4-carboxylats (**14**). 1.) Bei Anwesenheit von einem Molekül Wasser und 2.) bei Anwesenheit zweier Wassermoleküle. Die relativen Gibbs-Werte der freien Energie (in Bezug auf den getrennten Anionen- und Wasserzustand) sind in kcal/mol angegeben. Ausgewählte C-C- und C-HO-Abstände sind in Å angegeben.<sup>xi</sup>

Der Einfluss der Anwesenheit von Wasser auf die Energetik wurde auch hier durch optimierte Strukturen und Übergangszustände mit einem oder zwei koordinierten Wassermolekülen untersucht (Schema 49). In Abwesenheit von Wassermolekülen nimmt die elektronische Energie des Anions allmählich mit dem C-C-Bindungsabstand zu, dabei konnte kein lokales Maximum identifiziert werden. Dennoch ist die berechnete freie Reaktionsenergie signifikant niedriger (17.4 kcal/mol), was einen möglichen Weg für die Zersetzung aufzeigt (Schema 49, III). In Gegenwart eines koordinierten Wassermoleküls konnte ein Übergangszustand gefunden werden, bei dem die freie Aktivierungsenergie 27.3 kcal/mol beträgt (Schema 49, II). Anhand der Berechnungen konnte zusätzlich festgestellt werden, dass eine zusätzliche Wasserkoordination für die Reaktion nicht vorteilhaft ist. Die Energiebarriere ist in Gegenwart von zwei Wassermolekülen größer (28.4 kcal/mol) (Schema 49, V). In Abbildung 20 sind zum besseren Vergleich die Energiediagramme der wasserunterstützten Decarboxylierung von **14** mit einem bzw. zwei Wassermolekülen aufgezeigt.

<sup>xi</sup> ωB97X-D/6-311++G(3df,3pd) + temp. corr. (25 °C, 1 mol/dm<sup>3</sup>) + solv. corr. (SMD, DMSO), values in kcal/mol units.

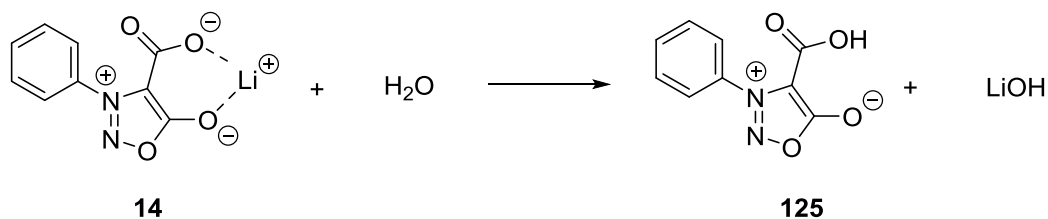




**Abbildung 20:** Berechnetes Energiediagramm der wasserunterstützten Decarboxylierungswege des Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylats (**14**). TS = Transition state; dt. Übergangszustand.

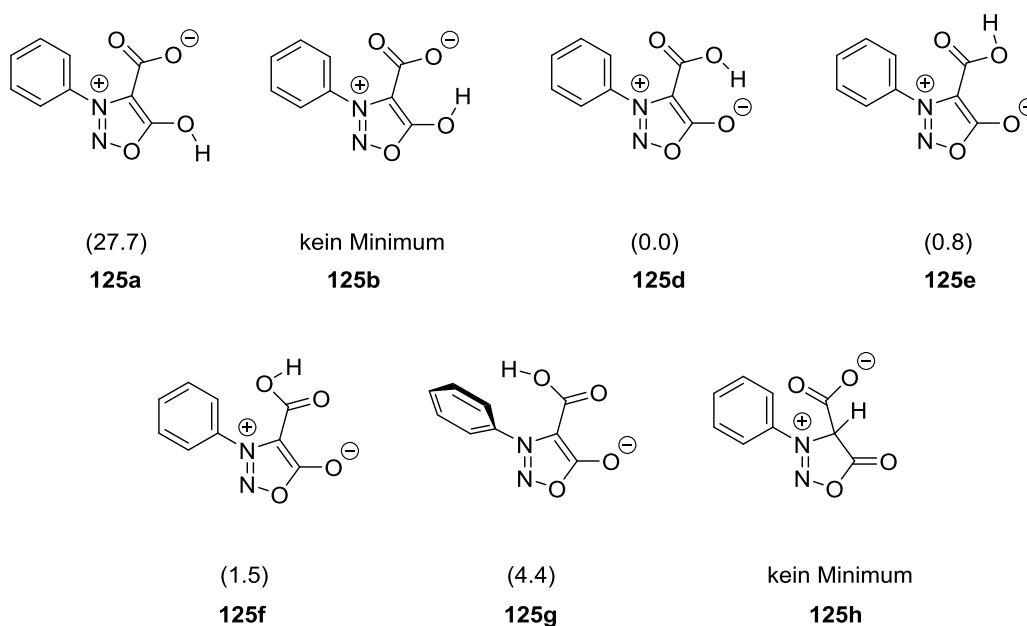
Da die Decarboxylierung die Bildung eines elektronenreichen Carbens erfordert, könnte die Stabilisierung dieses Zustands die C-C-Bindungsspaltung erleichtern. Dieses stimmt vollständig mit den erhaltenen Strukturen des Übergangszustands überein, in denen eine stabilisierende Wechselwirkung zwischen einem Wassermolekül und dem C4-Kohlenstoffatom beobachtet werden konnte.

Eine weitere Möglichkeit zur Abspaltung von  $\text{CO}_2$  befindet sich in der Decarboxylierung der Sydnon-4-carbonsäure, die sich durch Hydrolyse in nassem DMSO bilden kann (Schema 50).



**Schema 50:** Hydrolyse des Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylats (**14**) in feuchtem DMSO.

Diese Decarboxylierungsreaktionen wurden beispielhaft am *N*-Phenyl-sydnon-4-carboxylat (**125**) berechnet. Für das energetisch günstigste Startmolekül der Decarboxylierung von **125** wurde zuerst die Lage des Protons im Molekül und die dazu gehörigen Energien bestimmt (Abb. 21).

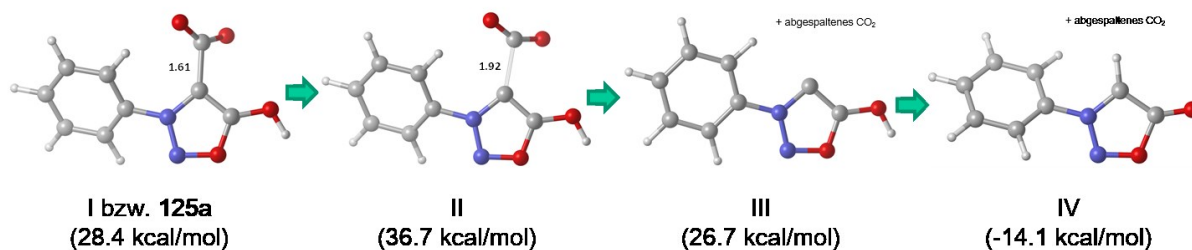


**Abbildung 21:** Berechnete Strukturen der *N*-Phenylsydnon-4-carbonsäure (**125**). Die relativen freien Energiewerte in kcal/mol sind in den Klammern angegeben.<sup>xii</sup>

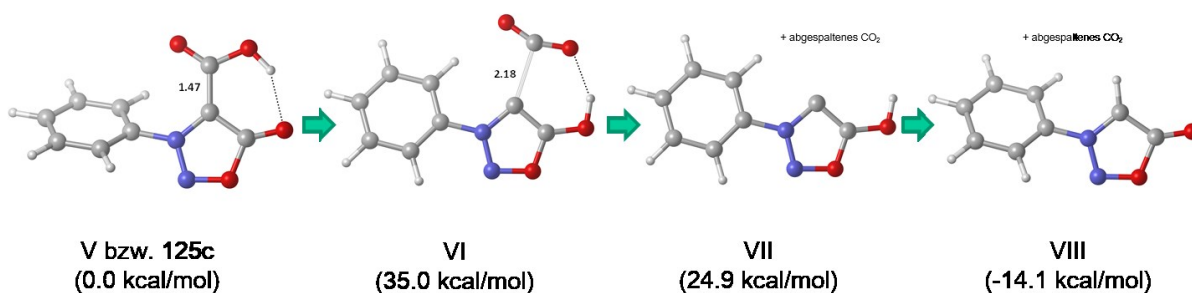
Für den Decarboxylierungsmechanismus der Sydnon-4-carbonsäuren unter wasserfreien Bedingungen, der in Schema 51 dargestellt ist, wurden die Verbindungen **125a** bzw. **125c** aus Abbildung 21 verwendet. Beim ersten Reaktionsweg mit **125a** spaltet sich das CO<sub>2</sub> ohne innere oder äußere Einflüsse aus dem Molekül bei einer Bindungslänge von 1.92 Å ab (Schema 51, II). Beim zweiten Reaktionsweg mit **125c** abstrahiert das exocyclische Sauerstoffatom des Sydmons das Proton der Säure, welches im Anschluss über eine Wasserstoffbrückenbindung weiter an die Säuregruppe gebunden ist. Das CO<sub>2</sub> wird durch berechnete innere Einflüsse, wie Wechselwirkungen zwischen den benachbarten Atomen, stärker an das Molekül gebunden. Dadurch spaltet sich das CO<sub>2</sub> erst bei einer Bindungslänge von ca. 2.18 Å ab (Schema 51, VI). Bei der Berechnung für die wasserfreie Reaktion werden für die Höhe der freien Energiebarriere Werte von 36.7 kcal/mol bzw. 35.0 kcal/mol ermittelt.

<sup>xii</sup> ωB97X-D/6-311++G(3df,3pd) + temp. corr. (25 °C, 1 mol/dm<sup>3</sup>) + solv. corr. (SMD, DMSO), values in kcal/mol units.

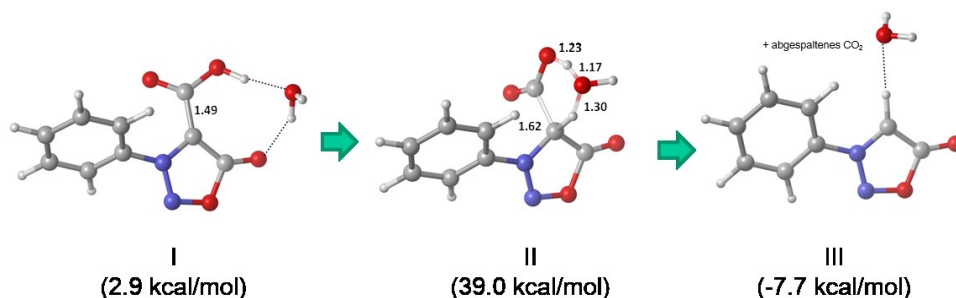
## 1. Reaktionsweg



## 2. Reaktionsweg



**Schema 51:** Berechnete Mechanismen der Decarboxylierung der *N*-Phenylsydnnon-4-carbonsäure (**125a** bzw. **125c**) bei Abwesenheit von Wasser über zwei verschiedene Reaktionswege. Die relativen Gibbs-Werte der freien Energie (in Bezug auf den getrennten Anionen- und Wasserzustand) sind in kcal/mol angegeben. Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben.<sup>xiii</sup>



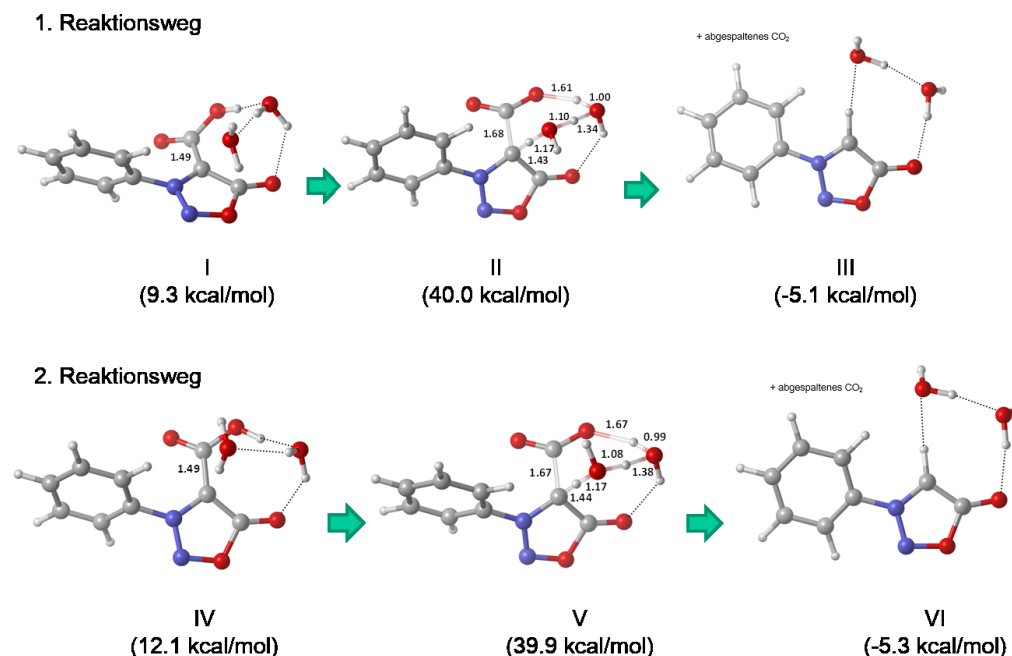
**Schema 52:** Berechneter Mechanismus der Decarboxylierung der *N*-Phenylsydnnon-4-carbonsäure (**125c**) bei Anwesenheit von einem Wassermolekül. Die relativen Gibbs-Werte der freien Energie (in Bezug auf den getrennten Anionen- und Wasserzustand) sind in kcal/mol angegeben. Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben.<sup>xiv</sup>

Bei der Decarboxylierung unter Anwesenheit eines Wassermoleküls nähert sich dieses dem exocyclischen Sauerstoffatom und der Säuregruppe an, so dass das Proton der Säuregruppe nicht intramolekular verschoben werden kann (Schema 52). Bei der Anlagerung des Wassermoleküls entsteht intermediär ein sechsgliedriger Übergangszustand (Schema 52, II),

<sup>xiii</sup>  $\omega$ B97X-D/6-311++G(3df,3pd) + temp. corr. (25 °C, 1 mol/dm<sup>3</sup>) + solv. corr. (SMD, DMSO), values in kcal/mol units.

<sup>xiv</sup>  $\omega$ B97X-D/6-311++G(3df,3pd) + temp. corr. (25 °C, 1 mol/dm<sup>3</sup>) + solv. corr. (SMD, DMSO), values in kcal/mol units.

der die Abspaltung des  $\text{CO}_2$  einleitet. Das Sydnon wird reprotoniert und über das Wassermolekül stabilisiert. Die Höhe der freien Energiebarriere der Decarboxylierung wird in diesem Fall auf 39.0 kcal/mol berechnet (Schema 52, III).



**Schema 53:** Berechnete Mechanismen der Decarboxylierung der *N*-Phenylsydn-4-carbonsäure (**125**) bei Anwesenheit von zwei Wassermolekülen über zwei verschiedene Reaktionswege. Die relativen Gibbs-Werte der freien Energie (in Bezug auf den getrennten Anionen- und Wasserzustand) sind in kcal/mol angegeben. Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben.<sup>xv</sup>

Für die Höhen der freien Energiebarrieren in den berechneten Reaktionswegen der Decarboxylierung von der Sydn-4-carbonsäure mit zwei Wassermolekülen werden Werte von 40.0 kcal/mol bzw. 39.9 kcal/mol ermittelt (Schema 53, II und V). Bei den beiden berechneten Reaktionswegen variieren die Eintrittswinkel der Wassermoleküle und die Winkel im Sydn. Beide Reaktionswege zeigen eine sehr ähnliche Energiebarriere auf, die jedoch viel höher sind als die der Reaktionswege aus Schema 51 und 52.

Bei allen drei möglichen Reaktionswegen der Decarboxylierungsreaktionen von den Sydn-4-carbonsäuren (**125**) wurden die freien Energiebarrieren auf  $> 35$  kcal/mol berechnet und liegen somit weit über denen des Dianions.

Die in diesem Abschnitt ermittelten Energien und Reaktionswege deuten darauf hin, dass die Decarboxylierung über das Dianion bei der Anwesenheit eines Wassermoleküls verläuft.

<sup>xv</sup>  $\omega\text{B97X-D/6-311++G(3df,3pd)} + \text{temp. corr. (25 } ^\circ\text{C, 1 mol/dm}^3) + \text{solv. corr. (SMD, DMSO)}$ , values in kcal/mol units.

Zusätzlich kann davon ausgegangen werden, dass das feuchte DMSO eine doppelte Rolle im Zersetzungsprozess des Lithium-*N*-phenylsydnnon-4-carboxylats (**14**) spielt. Zum einen ermöglicht es die Dissoziation des Salzes, also die Abspaltung des Lithiumkations. Zum anderen wird das gebildete Carben von den koordinierten Wassermolekülen stabilisiert.

Die berechneten Werte der Zersetzungsbarrieren konnten mit verschiedenen DFT-Methoden bestätigt werden (Tab. 34). Die Zersetzungsbarrieren variieren leicht unter den angewendeten Methoden, es kann jedoch auch anhand dieser ermittelten Werte das Dianion als energetisch günstigster Ausgangspunkt, mit Werten von 27.7 kcal/mol, 23.1 kcal/mol und 24.6 kcal/mol, bestimmt werden.

**Tabelle 34:** Höhen der Zersetzungsbarrieren wurden mittels verschiedener DFT-Methoden<sup>xvi</sup> berechnet.

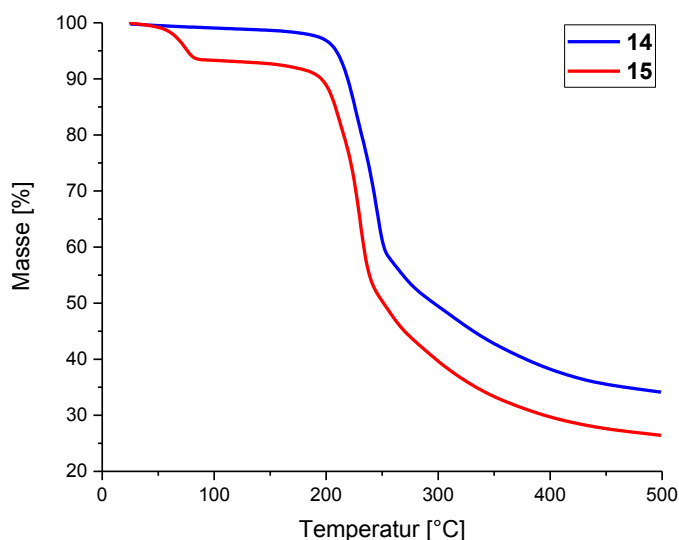
Startmolekül	$\omega$ B97X-D [kcal/mol]	B3LYP-D3 [kcal/mol]	M062X [kcal/mol]
Kontaktionenpaar-komplex	31.9	29.9	31.5
Dianion	27.7	23.1	24.6
Carbonsäure	36.7	33.4	32.6

#### 5.4 TGA-Messungen der Carboxylate

Wie in vorherigen Kapiteln bereits erwähnt, unterscheidet sich das Verhalten der Sydnnon-4-carboxylate im festen Zustand deutlich von ihrem Verhalten in Lösung. Um die Decarboxylierung von Sydnnon-4-carboxylaten im festen Zustand weiter zu untersuchen, wurden TGA-Messungen von Lithium-*N*-phenylsydnnon-4-carboxylat (**14**) und Lithium-*N*-mesitylsydnnon-4-carboxylat (**15**) durchgeführt. In den Thermogrammen der beiden Verbindungen ist eine hohe Temperaturstabilität der gemessenen Moleküle zu erkennen (Abb. 22). Bei dem Thermogramm des Lithium-*N*-phenylsydnnon-4-carboxylats (**14**) wird ein geringer Gewichtsverlust über einen Temperaturbereich von 50 °C bis 205 °C quantifiziert, was bei den vorherrschenden Bedingungen auf eine Abspaltung von 0.2 mol CO<sub>2</sub> zurückzuführen ist. Ab 205 °C beginnt die Zersetzung des gesamten Moleküls. Im Gegensatz zum Thermogramm von **14** wird bei der Messung des Lithium-*N*-mesitylsydnnon-4-carboxylats (**15**)

<sup>xvi</sup>  $\omega$ B97X-D =  $\omega$ B97X-D/6-311++G(3df,3pd) + temp. corr. (25 °C, 1 mol/dm<sup>3</sup>) + solv. corr. (SMD, DMSO);  
 B3LYP-D3 = B3LYP-D3/6-311++G(3df,3pd) + temp. corr. (25 °C, 1 mol/dm<sup>3</sup>) + solv. corr. (SMD, DMSO);  
 M062X = M062X/6-311++G(3df,3pd) + temp. corr. (25 °C, 1 mol/dm<sup>3</sup>) + solv. corr. (SMD, DMSO).  
 values in kcal/mol units

ein Gewichtsverlust im Bereich zwischen 50 °C und 83 °C beobachtet. Dieser Gewichtsverlust zeigt den Verlust von Kristallwasser (2.3 mol). Unter der Voraussetzung, dass in diesem Temperaturbereich nur Kristallwasser abgespalten wird und keine Decarboxylierung stattfindet, kann eine Abspaltung von ca. 0.3 mol CO<sub>2</sub> bei Temperaturen zwischen 83 °C und 198 °C angenommen werden.



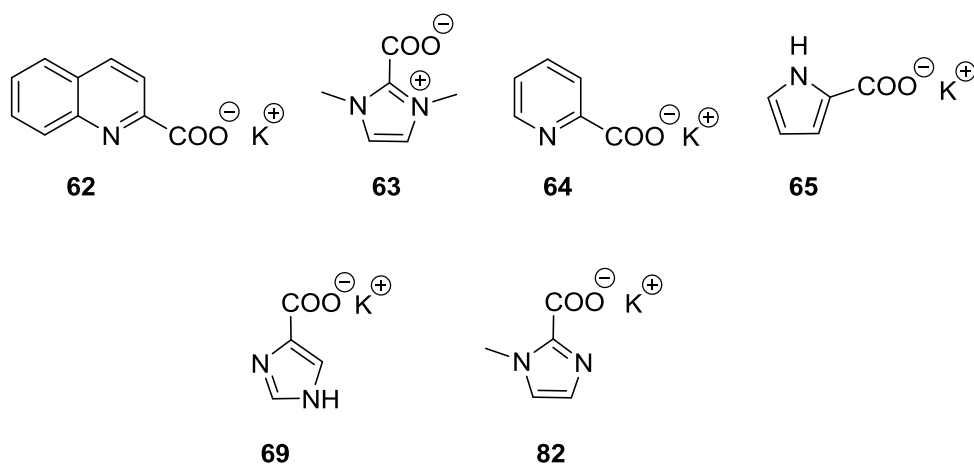
**Abbildung 22:** TGA-Messungen von Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylat (**14**) und Lithium-*N*-mesitylsydnon-4-carboxylat (**15**).

Das langsame Austreten von CO<sub>2</sub> ähnelt dem Verhalten von CCMBs bei TGA-Messungen, dort tritt bis zur Zersetzung kaum bis gar keine Abspaltung von CO<sub>2</sub> auf.<sup>[169]</sup> So entspricht das Decarboxylierungsverhalten in der festen Phase eher denen der CCMBs.

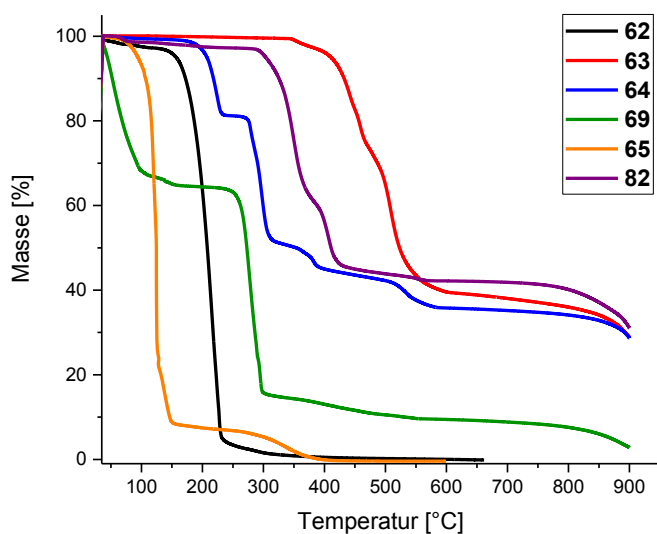
#### 5.4.1 TGA-Messungen anderer Carboxylate

Von Sydnonimininen war es bisher nicht möglich, über die üblichen Wege Carboxylate darzustellen. Durchgeführte Reaktionen waren u. a. die Deprotonierung des Sydnonimins und anschließende Einführung der Carboxylatgruppe, sowie die Substitutionsreaktion mittels Cäsiumcarbonat unter Verwendung von Silber als Katalysator. Da bisher keine Sydnonimin-carboxylate dargestellt werden konnten, wurden zum Vergleich die Carboxylate aus Kapitel 4.3.5, welche in Abbildung 23 aufgeführt sind, verwendet. Diese Carboxylate stellten sich im Kapitel 4.3.5 als gute Liganden heraus, so dass mit ihnen gute Ausbeuten von > 50% erzielt werden konnten. Das lässt die Vermutung zu, dass das Grundgerüst des entsprechenden

Carboxylats für diese Eigenschaft verantwortlich ist. In Abbildung 24 sind die Thermogramme dieser Carboxylate abgebildet.



**Abbildung 23:** Verwendete Carboxylate für die TGA-Messungen.



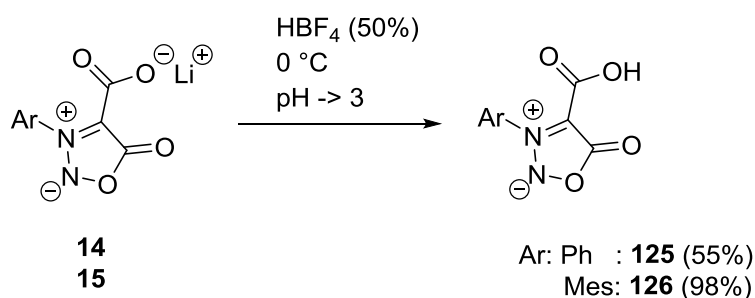
**Abbildung 24:** TGA-Messungen der Carboxylate **62**, **63**, **64**, **65**, **69** und **82**.

Messungen anderer Carboxylate der Klasse der PCCMB, wie **63** und **82**, weisen sehr ähnliche Verhalten auf, wie die Sydnnon-4-carboxylate. Die beiden Moleküle haben im festen Zustand eine hohe Temperaturstabilität bis 141 °C bzw. 201 °C und spalten bis dorthin nur geringe Mengen CO<sub>2</sub> (0.2 mol bzw. 0.1 mol) ab. Beide Moleküle haben im Gegensatz zu **69** keine große Affinität, Kristallwasser oder andere Lösungsmittel einzulagern. Aus **69** tritt in einem Temperaturbereich von 30 °C bis 102 °C Kristallwasser bei einem Massenverlust von 35% aus. Erst danach beginnt vermutlich die Decarboxylierung und die anschließende Zersetzung. Eine

höhere Temperaturstabilität weisen **62**, **64** und **65** auf, erst ab Temperaturen von über 300 °C beginnen bei diesen Molekülen die Zersetzungen. Im Gegensatz zu den Ergebnissen aus der IR-Spektroskopie (Kap. 5.6) weist **82** bei den TGA-Messungen keine Auffälligkeiten auf. Im Bereich von 30 °C bis 110 °C ist lediglich ein Massenverlust von 3% zu beobachten, welcher auf den Austritt von Ethanol schließen lässt. Zwischen 110 °C und 400 °C ist ein Massenverlust von 2% zu erkennen, dieser Massenverlust deutet auf die Decarboxylierung hin. Das lässt die Vermutung zu, dass sich die Grundstruktur von **82** im Laufe der Erwärmung und der dabei beginnenden Decarboxylierung ändert. Möglich wäre dabei u. a. eine Ringöffnung.

#### 5.4.2 Sydnon-4-carbonsäuren

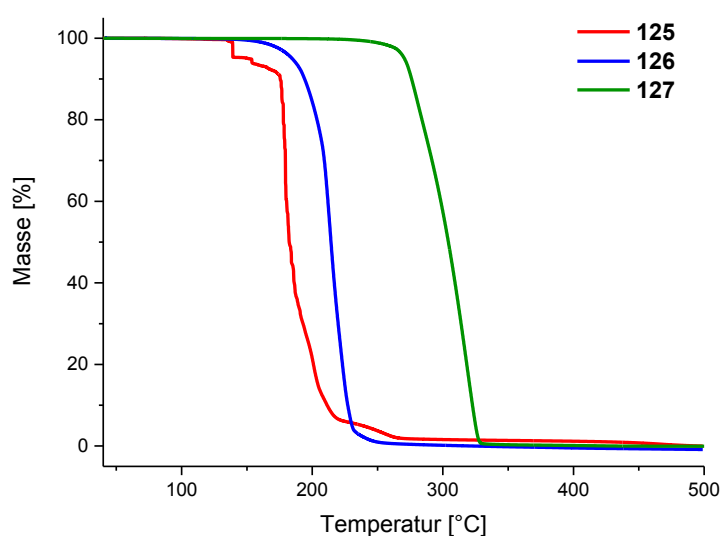
Um die hier durchgeführten Studien der Sydnon-4-carboxylate zu vervollständigen, wurden sowohl TGA- als auch DSC-Messungen von Sydnon-4-carbonsäuren **125** und **126**, sowie von 1-Methylimidazol-2-carbonsäure (**127**) durchgeführt. Die Sydnon-4-carbonsäuren **125** und **126** sind durch die Behandlung der Carboxylate **14** und **15** mit 50%iger Tetrafluorborsäure leicht zugänglich (Schema 53).<sup>[173]</sup> Die Thermogramme bzw. die Ergebnisse der DSC-Messung sind in den Abbildungen 25 und 27 dargestellt.



**Schema 54:** Darstellung von Sydnon-4-carbonsäuren **125** und **126**.

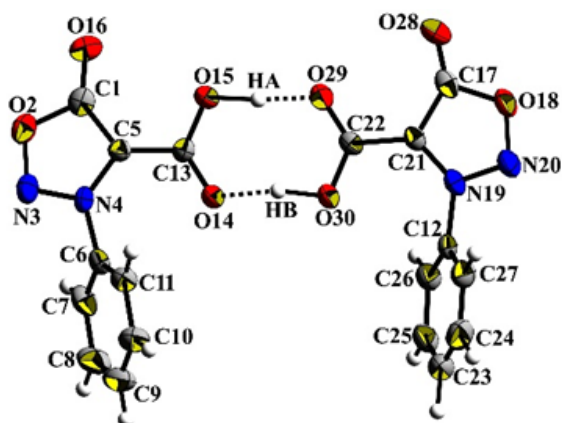
Die 1-Methylimidazol-2-carbonsäure (**127**) besitzt ein PCCMB-Grundgerüst und zeigt eine gleichmäßige Zersetzung ab 250 °C. Im Vergleich zu der 1-Methylimidazol-2-carbonsäure (**127**) (250 °C) und zu den Sydnon-4-carboxylaten **14** und **15** (205 °C bzw. 198 °C) erfolgt die Zersetzung der Sydnoncarbonsäuren **125** und **126** unter milderer Bedingungen (175 °C bzw. 180 °C).





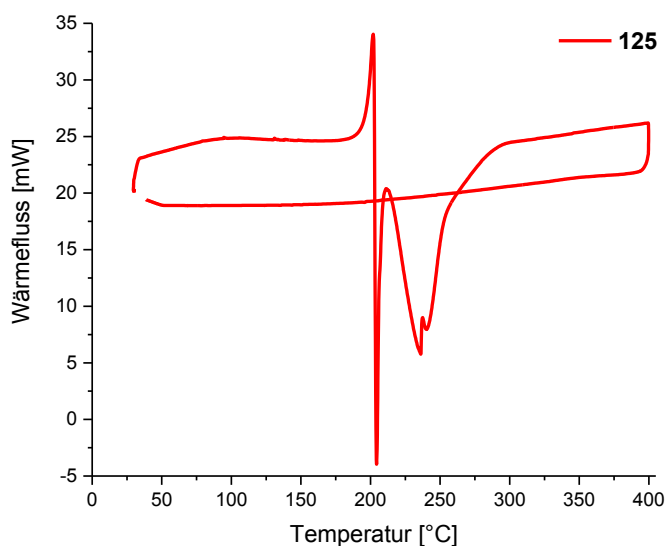
**Abbildung 25:** TGA-Messungen *N*-Phenylsydnon-4-carbonsäure (**125**), der *N*-Mesitylsydnon-4-carbonsäure (**126**) und der Imidazolcarbonsäure (**127**).

Insgesamt zeigt die Carbonsäure **125** des *N*-Phenylsydnons (**1**) einen für eine Carbonsäure unerwarteten Verlauf der TGA-Kurve. Da zwischen 120 °C und 170 °C ungleichmäßig große Stufen zu erkennen sind, die nicht durch anhaftendes Lösungsmittel erklären lassen. Eine Möglichkeit, die Stufen zu deuten, kann in der Struktur der Carbonsäure begründet sein. Die Kristalldaten der *N*-Phenylsydnon-4-carbonsäure (**125**) zeigen, dass die Moleküle als Dimere vorliegen (Abb. 26).<sup>[83,167]</sup> Die Verknüpfung der Moleküle zu dieser Dimerstruktur erfolgt durch Wasserstoffbrückenbindungen an den Carbonsäuregruppen. Denkbar ist, dass die Spaltung dieser Bindungen für die ersten Stufen im Thermogramm verantwortlich ist.



**Abbildung 26:** Kristallstruktur der *N*-Phenylsydnon-4-carbonsäure (**125**) im Einkristall.<sup>[83,167]</sup>

Die bei diesem Molekül **125** durchgeführte DSC-Messung (Abb. 31) weist jedoch auf keine großen Veränderungen im Kurvenverlauf hin. Der kleine Temperaturbereich von ungefähr 10 °C, in dem die Zersetzungen stattfinden, fällt ebenfalls auf. *N*-Mesitylsydnnon-4-carbonsäure (**126**) zersetzt sich sehr schnell bei Temperaturen über 203 °C. Diese liegt im Zersetzungsbereich des entsprechenden Lithium-*N*-mesitylsydnnon-4-carboxylats (**15**) (Abb. 26). Die Zersetzung der Säure verläuft jedoch in einem kleineren Temperaturbereich (ca. 10 °C) als beim Carboxylat (ca. 40 °C). Diese Eigenschaften können in der Struktur der Sydnnon-4-carbonsäuren gefunden werden. Selbst die protonierten Säuren enthalten noch ein CMB-Grundgerüst, daher sollten sie ein entsprechendes Verhalten zeigen.



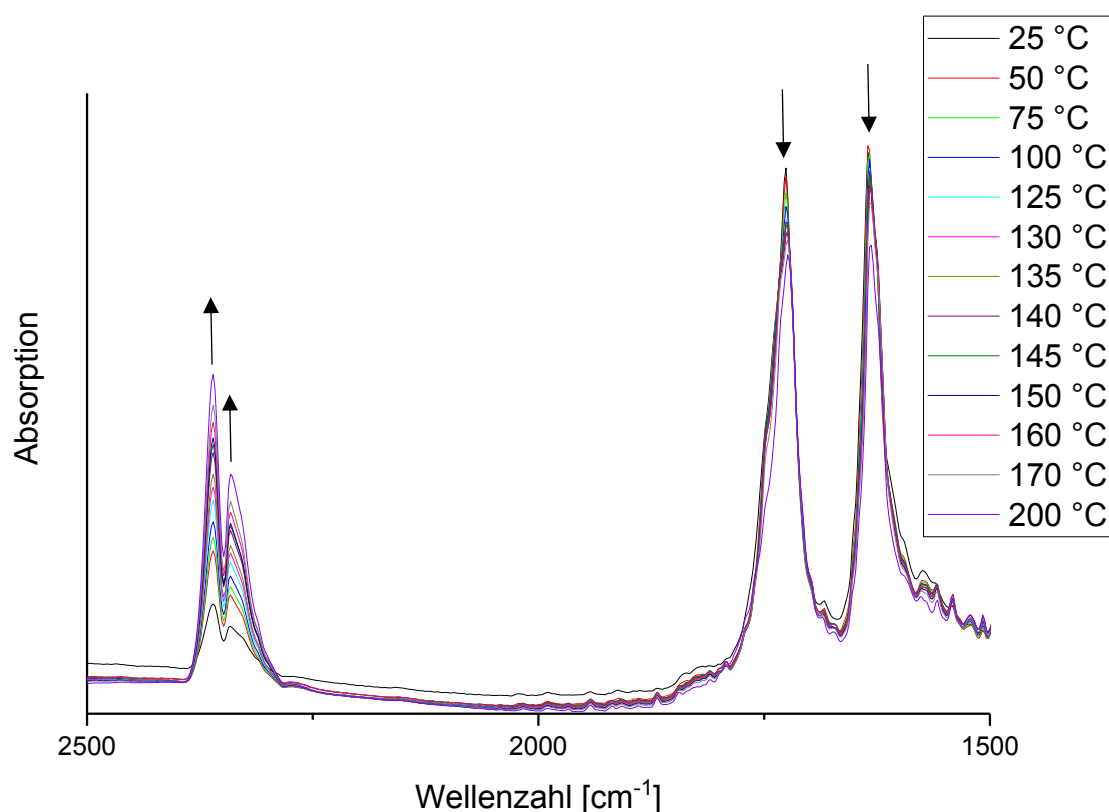
**Abbildung 27:** DSC-Messung der *N*-Phenylsydnnon-4-carbonsäure (**125**).

Im Vergleich zu den Sydnnoncarboxylaten ist die Stabilität der Sydnnoncarbonsäuren geringer. Der Grund dafür ist sehr wahrscheinlich in der stabilisierenden Wirkung des Lithiumkations zu finden, welches die Sydnnoncarboxylate durch seine Koordination vor der frühen Zersetzung schützt.

## 5.5 Decarboxylierungsverfolgung mittels IR-Spektroskopie

Mit den Carboxylaten stehen unterschiedliche Vorläuferverbindungen zur Bildung von Carbenen zur Verfügung. Um dieses Carben und die Bildung von CO<sub>2</sub> beim Erwärmen der Sydnnon-4-carboxylate nachzuweisen, wurden IR-spektroskopische Messungen in Temperaturbereichen zwischen 25 °C und 270 °C durchgeführt. Für diese Untersuchungen wurden das

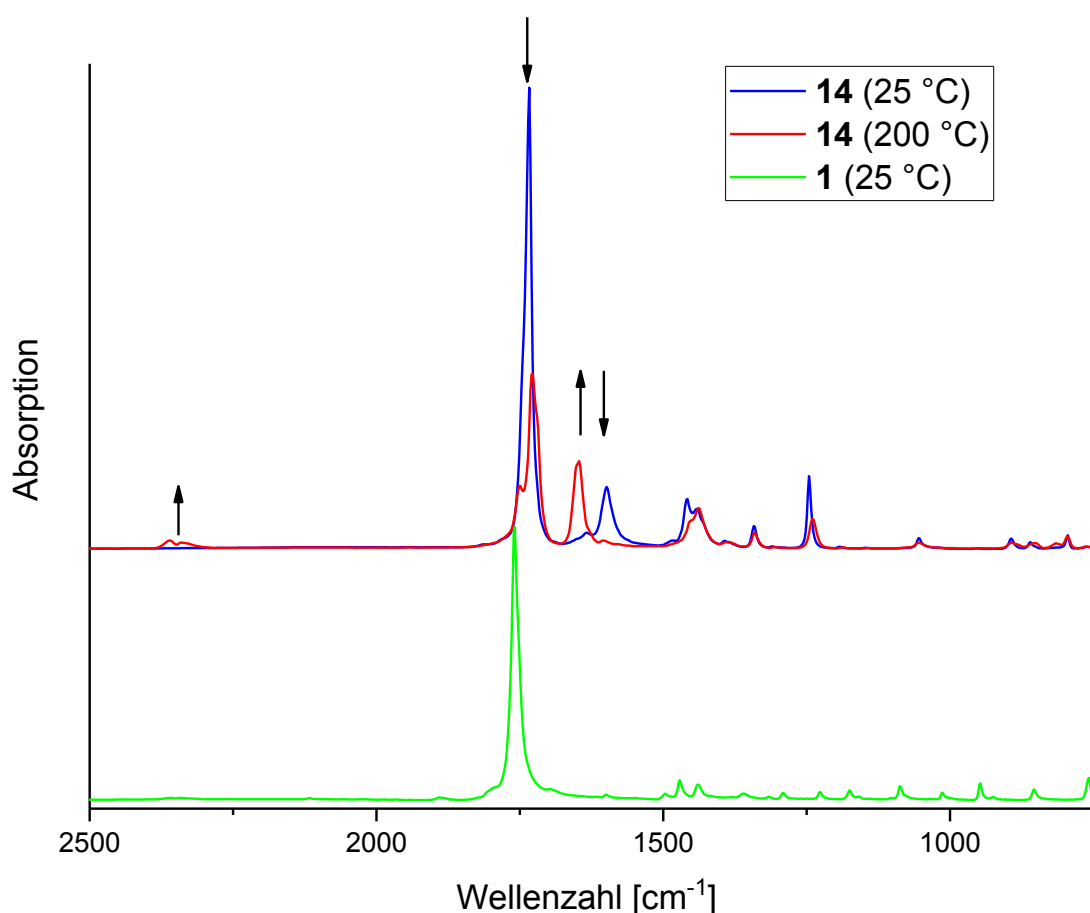
Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylat (**14**) und das Lithium-*N*-mesitylsydnon-4-carboxylat (**15**) verwendet. Die zu untersuchenden Carboxylate wurden als KBr-Pressling in einem beheizbaren Linkam-Tisch erwärmt und anschließend vermessen. Dabei wurde vor jeder Messung der KBr-Pressling auf die gewünschte Temperatur erwärmt und 15 Min. bei der Temperatur gehalten, bevor die Messung durchgeführt wurde. Die Decarboxylierungen der Verbindungen vollzog sich insgesamt sehr langsam. In den Abbildung 28 bis 30 sind die IR-Spektren des Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylats (**14**) und des Lithium-*N*-mesitylsydnon-4-carboxylats (**15**) dargestellt.



**Abbildung 28:** IR-Spektren des Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylats (**14**) im Temperaturverlauf von 25 °C bis 200 °C, abgebildet im Wellenzahlenbereich von 2500 cm<sup>-1</sup> bis 1500 cm<sup>-1</sup>.

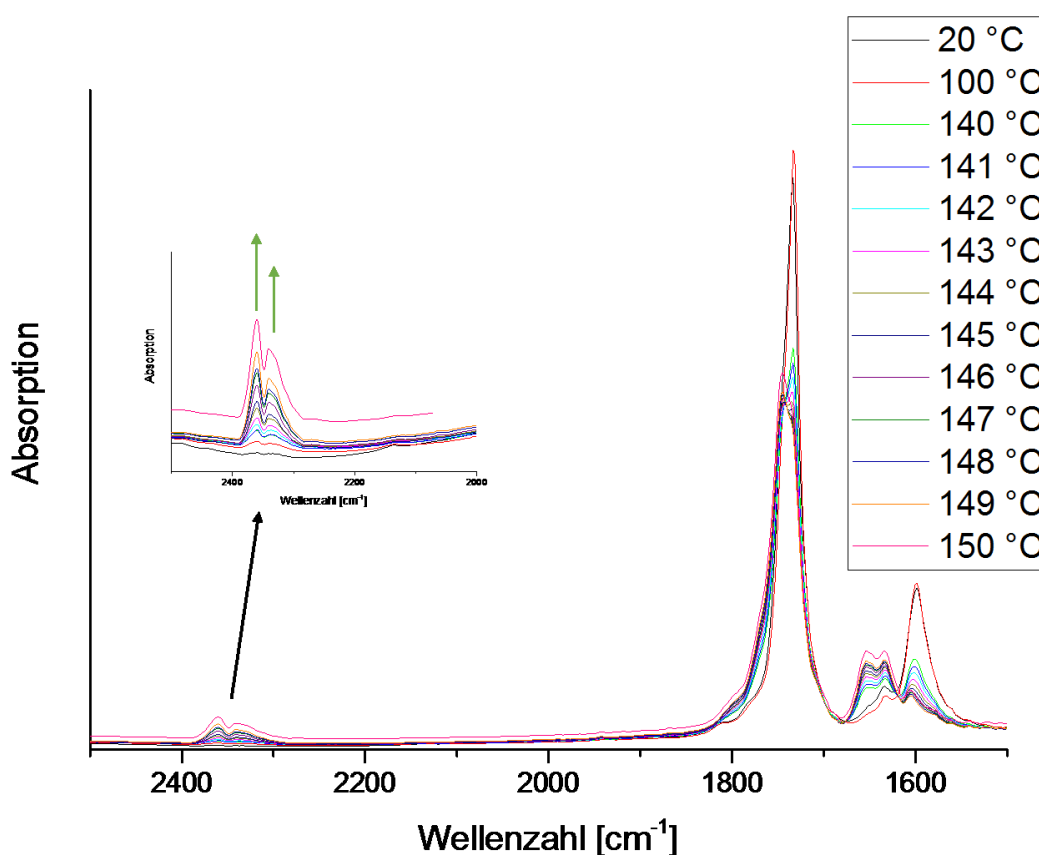
Das Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylat (**14**) wurde in einem Temperaturbereich von 25 °C bis 250 °C vermessen. Ab einer Temperatur von über 205 °C zeigen die IR-Spektren, analog der TGA-Messungen, Zersetzungsprozesse des Grundgerüsts und sind daher in dieser Betrachtung nicht mit einbezogen worden. Auch bei einer Temperatur von 200 °C über einen Zeitraum von mehr als 3 h zersetzte sich die Probe. In Abbildung 28 kann beobachtet werden, dass die Absorptionsbanden bei 2340 cm<sup>-1</sup> bis 2400 cm<sup>-1</sup> und 659 cm<sup>-1</sup> durch das Erwärmen des Lithium-*N*-mesitylsydnon-4-carboxylats (**14**) zunehmen. Diese Banden können eindeutig den

Deformationsschwingungen *in plane* (*ip*) bzw. *out of plane* (*oop*) vom freigesetzten CO<sub>2</sub> zugeordnet werden. Es wird davon ausgegangen, dass das CO<sub>2</sub> im KBr-Pressling gefangen ist, so dass auch eine Recarboxylierung des Sydnoncarbens möglich wäre. Neben dem Wachstum der CO<sub>2</sub>-Banden ist die Abnahme der Absorptionsbanden bei 1750 cm<sup>-1</sup> und 1605 cm<sup>-1</sup> zu beobachten. Diese Absorptionsbanden sind auf die asymmetrische Streckschwingung der Carboxylatgruppe zurückzuführen.<sup>[174]</sup> Die Flanke der Bande bei 1750 cm<sup>-1</sup> weist im Temperaturverlauf eine wachsende Schulter auf. Zusätzlich dazu bildet sich bei 1646 cm<sup>-1</sup> eine neue Absorptionsbande aus, die bei 25 °C Messtemperatur lediglich als Schulter vorhanden ist. Die Decarboxylierung wurde in einem trockenem KBr-Pressling mit 1 mg Carboxylat **14** durchgeführt. Der gesamte Pressling wurde erwärmt, wodurch eine Reprotonierung zum Sydnon nicht so einfach erfolgen konnte. Da sowohl die C4-H-Deformationsschwingung *oop* bei 930 cm<sup>-1</sup> als auch die Bande der symmetrischen Streckschwingung bei 3100 cm<sup>-1</sup> des *N*-Phenylsydnons (**1**) nicht beobachtet werden konnte, scheint die Reprotonierung unter den hier angewandten Messbedingungen nicht vorhanden zu sein.



**Abbildung 29:** IR-Spektren des Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylats (**14**) bei 25 °C (blau) und 200 °C (rot), sowie das des *N*-Phenylsydnons (**1**) bei 25 °C (grün) abgebildet im Wellenzahlenbereich von 2500 cm<sup>-1</sup> bis 500 cm<sup>-1</sup>.

In der Abbildung 29 sind zum Vergleich die IR-Spektren des Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylats (**14**) bei 25 °C und bei 200 °C mit dem IR-Spektrum des *N*-Phenylsydnons (**1**) bei 25 °C dargestellt. Bei den IR-Spektren des Sydnon-4-carboxylats **14**, welche als KBr-Pressling vermessen wurden, kann eine Rotverschiebung der exocyclischen CO-Streckschwingung beobachtet werden. Diese Rotverschiebung kann auf der Wechselwirkung des Sauerstoffs mit dem Lithium fußen.<sup>[172]</sup> Die Bande des Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylats (**14**) verschiebt sich von der Wellenzahl im carboxylierten Zustand ( $1749\text{ cm}^{-1}$ ) zu einer kleineren Wellenzahl im decarboxylierten Zustand ( $1726\text{ cm}^{-1}$ ). Das legt zusätzlich den Schluss nahe, dass sich das Lithiumkation ebenfalls vom Molekül abtrennt.



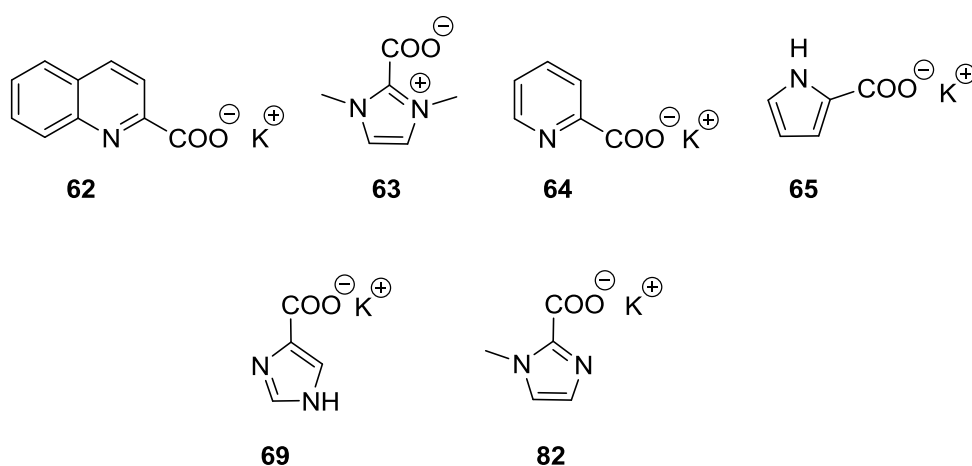
**Abbildung 30:** IR-Spektren des Lithium-*N*-mesitylcarboxylats (**15**) im Temperaturverlauf von 20 °C bis 150 °C abgebildet im Wellenzahlenbereich von  $2500\text{ cm}^{-1}$  bis  $1500\text{ cm}^{-1}$ .

Wird nun das Lithium-*N*-mesitylsydnon-4-carboxylat (**15**) mittels IR-Spektroskopie betrachtet, so kann beobachtet werden, dass sich die Messungen sehr ähnlich zu der des Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylats (**14**) verhalten. In Abbildung 30 sind die IR-Spektren von (**15**) in einem Temperaturbereich von 20 °C bis 150 °C gezeigt, die Probe wurde jedoch bis 220 °C aufgeheizt. Die Spektren  $> 150\text{ °C}$  weisen jedoch ein zu großes Grundrauschen auf, was einen

Vergleich erschwert, daher sind diese Spektren aus der Betrachtung herausgelassen worden. Ab Temperaturen über 200 °C zeigen die IR-Spektren Zersetzungsprozesse des Grundgerüsts und sind daher in dieser Betrachtung nicht mit einbezogen worden. Auch bei den IR-Spektren von (15) können nach einer Erwärmung der Probe über 3 h bei 200 °C nur noch die Zersetzungsprodukte im Spektrum aufgefunden werden. Der Großteil an CO<sub>2</sub> wird aus dem Molekül (15) in einem Temperaturbereich von 142 °C bis 149 °C freigesetzt. Dieses konnte über die Betrachtung des Wachstums der entsprechenden Absorptionsbanden bei 2340 cm<sup>-1</sup> und 658 cm<sup>-1</sup> beobachtet werden. Im Bereich von 1580 cm<sup>-1</sup> bis 1800 cm<sup>-1</sup> verkleinerten sich auch hier während des Erwärmens die Absorptionsbanden der Carboxylatgruppe bei 1600 cm<sup>-1</sup> bzw. 1750 cm<sup>-1</sup>. Das Wachstum einer neuen Absorptionsbande bei 1650 cm<sup>-1</sup> ist ebenfalls in den Messungen von (15) zu erkennen. Aber weder die charakteristische C4-H-Deformations-schwingung *oop* des *N*-Mesitylsydnon bei 930 cm<sup>-1</sup>, noch die Bande der symmetrischen Streckschwingung bei 3100 cm<sup>-1</sup> können beobachtet werden. Daher kann auch an dieser Stelle nicht von einer Reprotonierung ausgegangen werden.

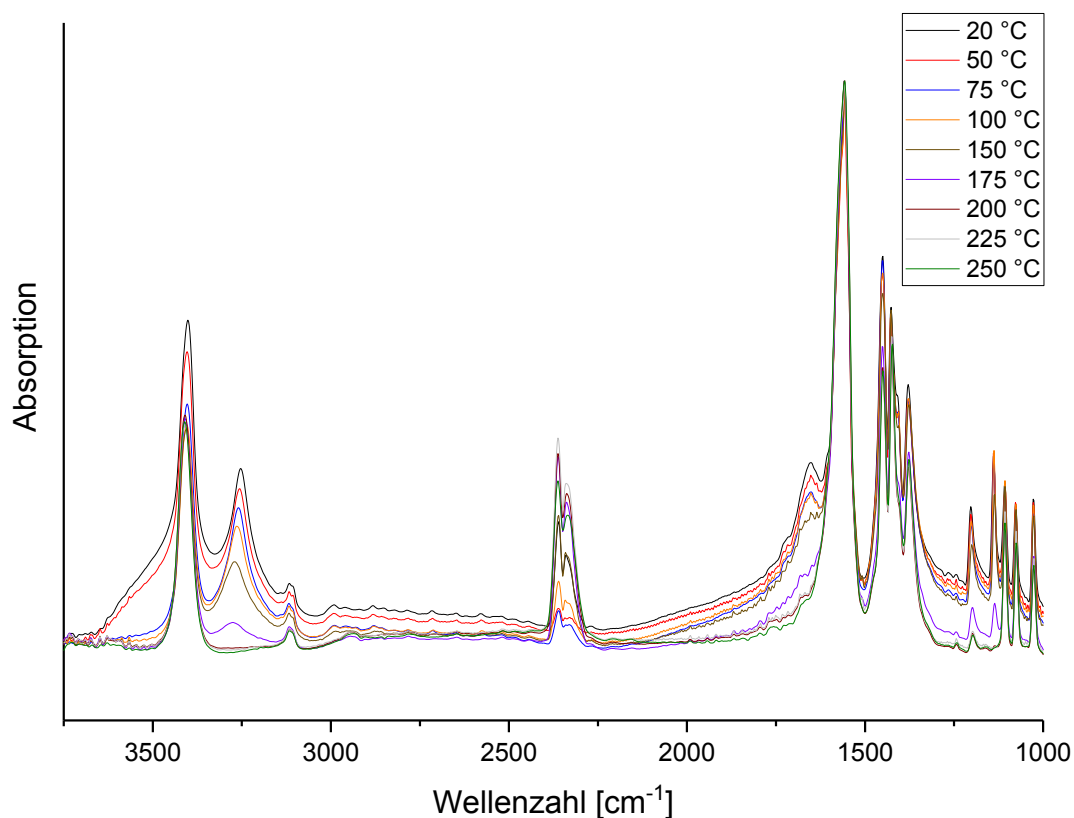
### 5.5.1 Decarboxylierungsverfolgung anderer Carboxylate mittels IR-Spektroskopie

Werden andere *N*-heterocyclische Carboxylate, die den PCCMB zugeordnet werden, mittels gleicher IR-spektroskopischen Messungen, wie die Sydnon-4-carboxylate, untersucht, so kann ein sehr ähnliches Verhalten beobachtet werden. Für die nachfolgenden IR-Messungen wurden die in Abbildung 31 dargestellten Carboxylate verwendet. Hierbei handelt es sich ebenfalls um die Carboxylate, die sich in Kap. 4.3.8 als gute Liganden herausstellten.



**Abbildung 31:** Verwendete Carboxylate für die IR-spektroskopischen Untersuchungen.

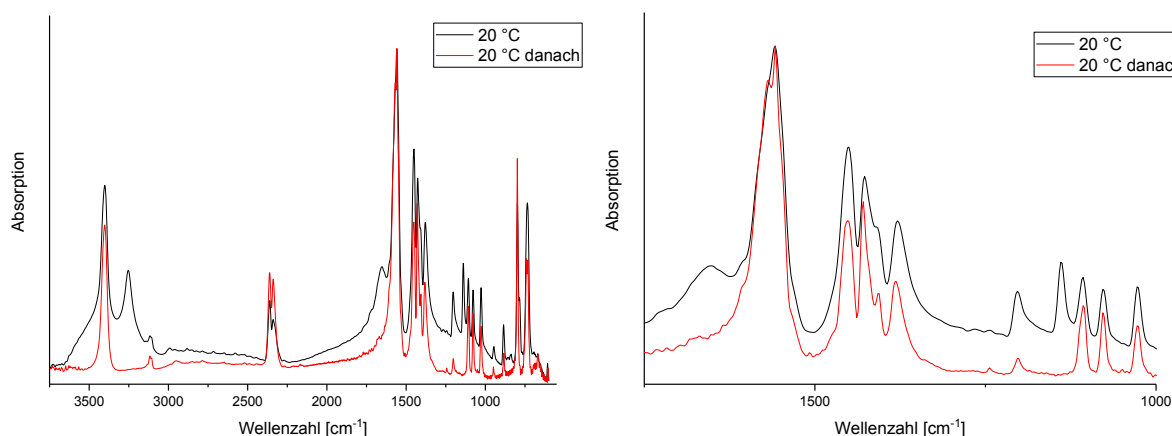
In den Abbildungen 32-36 sind die aufgenommenen IR-Spektren der Carboxylate **63**, **65** und **82** bei verschiedenen Temperaturen dargestellt.



**Abbildung 32:** IR-Spektren von **65** im Temperaturverlauf von 20 °C bis 250 °C, abgebildet im Wellenzahlenbereich von 3750  $\text{cm}^{-1}$  bis 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

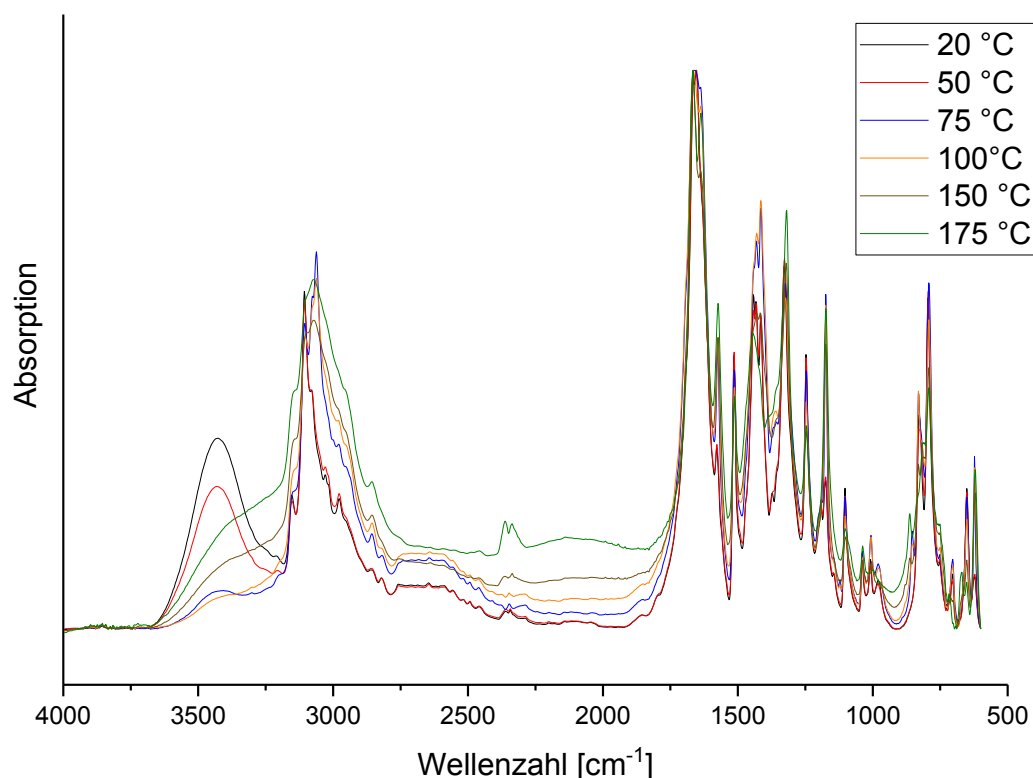
Bei den IR-Spektren von **65**, die in einem Temperaturbereich von 20 °C bis 250 °C aufgenommen wurden, kann die Bildung von CO<sub>2</sub> anhand der Deformationsschwingungen *ip* bei den Wellenzahlen 2339  $\text{cm}^{-1}$  und 2360  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet werden. Beide Banden wachsen, die Bande bei 2360  $\text{cm}^{-1}$  sogar stärker als die benachbarte. Im Gegensatz dazu verschwinden die Absorptionsbanden der NH-Schwingungen bei 3116  $\text{cm}^{-1}$  und 1651  $\text{cm}^{-1}$ . Die Banden bei 1203  $\text{cm}^{-1}$  und 734  $\text{cm}^{-1}$ , welche zu der Carboxylatgruppe gehören, verändern sich in ihrem Aussehen und ihrer Intensität oder verschwinden ebenfalls. Die Bande bei 3401  $\text{cm}^{-1}$  der CH-Streckschwingungen verschmälert sich und bekommt gerade Flanken, die bis zur Basislinie reichen. Wie bei den Sydnon-4-carboxylaten entstehen bei den Messungen von **65** neue Banden. Das reine Pyrrolspektrum weist Absorptionsbanden auf, die bei 555  $\text{cm}^{-1}$ , 738  $\text{cm}^{-1}$  und zwischen 980  $\text{cm}^{-1}$  und 1090  $\text{cm}^{-1}$  liegen.<sup>[175]</sup> Diese Banden sind Deformationsschwingungen der CH-Bindungen, welche die verschiedenen Modifikationen der konjugierten Struktur des Pyrrolgrundgerüst aufzeigen.

Die Bande des Pyrrols bei einer Wellenzahl um  $1800\text{ cm}^{-1}$  erscheint weder beim Erwärmen des KBr-Presslings bis auf  $250\text{ °C}$  noch nach dem Abkühlen auf  $20\text{ °C}$ , somit kann bei **65** eine Reprotonierung im KBr-Pressling ausgeschlossen werden. Das Entstehen der neuen Banden wird bei Vergleichsmessungen der Proben von **65** bei  $20\text{ °C}$  deutlich. In Abbildung 33 ist das IR-Spektrum bei  $20\text{ °C}$  vor und nach dem Erwärmen der Probe auf  $250\text{ °C}$  gezeigt, sowie nach dem anschließenden Abkühlen auf  $20\text{ °C}$ . Deutlich erkennbar ist das Verschwinden der Absorptionsbande bei  $1651\text{ cm}^{-1}$ , die auf die NH-Deformationsschwingung zurückzuführen ist. Das Peakmaximum der Bande bei  $1558\text{ cm}^{-1}$  erfährt beim Erwärmen eine Aufspaltung, so dass eine Doppelbande entsteht. Während der Aufspaltung nimmt das Grundrauschen zu, dadurch entfernen sich die entstehenden Banden von der Basislinie. Ebenso ist eine neue Bande bei  $1427\text{ cm}^{-1}$  erkennbar, die aus einer Schulter gewachsen ist.



**Abbildung 33:** IR-Spektren von **65** bei  $20\text{ °C}$  vor dem Erwärmen (schwarz) und nach dem Abkühlen auf  $20\text{ °C}$  nach dem Erwärmen auf  $250\text{ °C}$  des KBr-Presslings (rot). Auf der linken Seite sind die IR-Spektren bei Wellenzahlen von  $500\text{ cm}^{-1}$  bis  $3750\text{ cm}^{-1}$  und rechts von  $1000\text{ cm}^{-1}$  bis  $1750\text{ cm}^{-1}$  dargestellt.



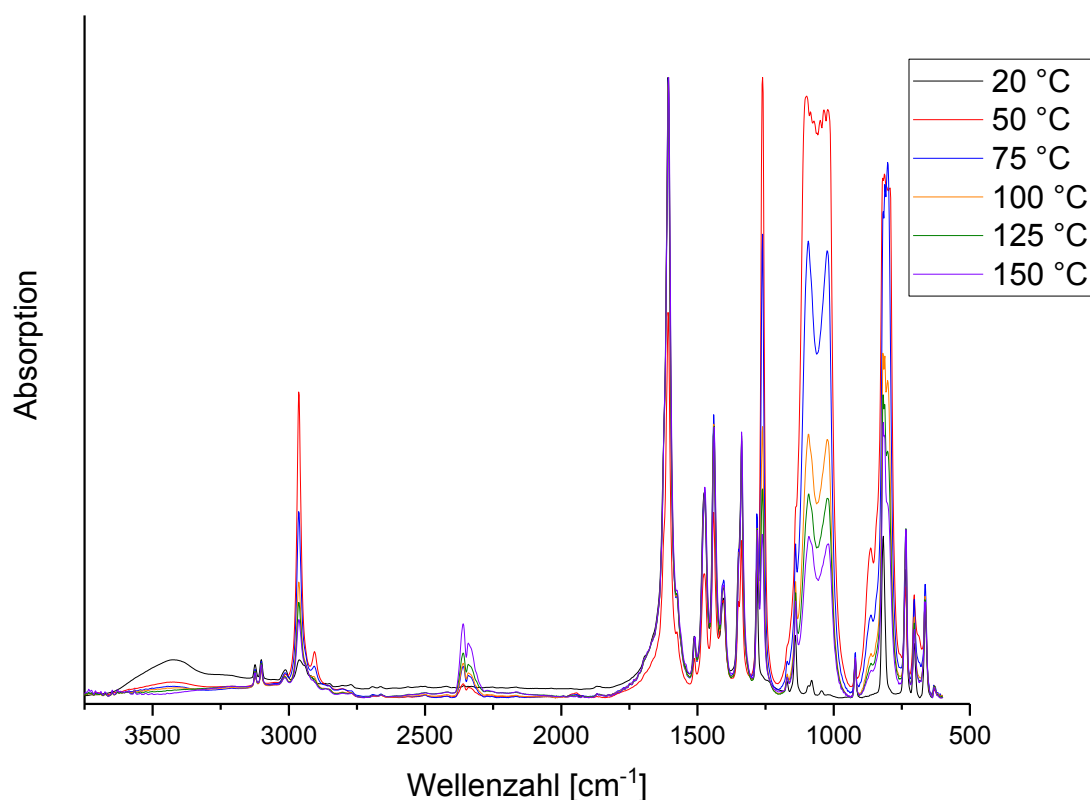


**Abbildung 34:** IR-Spektren von **63** im Temperaturverlauf von 20 °C bis 175 °C, abgebildet im Wellenzahlenbereich von 4000  $\text{cm}^{-1}$  bis 500  $\text{cm}^{-1}$ .

Als Vergleich zu **65** sind in Abbildung 34 die IR-Spektren im Temperaturverlauf von 20 °C bis 175 °C des Carboxylats **63** dargestellt. Zuerst kann beim Erwärmen beobachtet werden, wie bis zu einer Temperatur von 100 °C die sehr breite Bande bei 3426  $\text{cm}^{-1}$  schrumpft. Sie wächst jedoch ab einer Temperatur über 100 °C wieder an und hebt sich, durch das vermehrte Grundrauschen, von der Basisline ab. Die Bande gehört zum Grundgerüst des Carboxylats **63**, also zum 1,3-Dimethylimidazol. Die dominierende Absorption der  $\text{CH}_3$ - bzw.  $\text{CH}$ -Gruppen im Molekül sind in der sehr breiten Bande um 3153  $\text{cm}^{-1}$  zu finden. Diese erfährt während der Erwärmung eine Blauverschiebung und verbreitert sich zusätzlich. Wie auch hier zu erwarten war, wachsen die Banden bei 2343  $\text{cm}^{-1}$  bzw. 622  $\text{cm}^{-1}$ , die der Deformationsschwingung *ip* bzw. *oop* des  $\text{CO}_2$  zugeschrieben werden können, mit steigender Temperatur stetig an. Die Carboxylatbande bei 1103  $\text{cm}^{-1}$  verkleinert sich während der Erwärmung. Absorptionsbanden, wie die Deformationsschwingungen *ip* bei 1247  $\text{cm}^{-1}$  bis 1441  $\text{cm}^{-1}$  und *oop* bei 750  $\text{cm}^{-1}$  und 795  $\text{cm}^{-1}$  der C-C-Doppelbindungen, sowie die Streckschwingung bei 1514  $\text{cm}^{-1}$  werden nur geringfügig bis gar nicht verändert. Neue Absorptionsbanden wachsen jedoch bei Wellenzahlen von 1698  $\text{cm}^{-1}$  und 1632  $\text{cm}^{-1}$ . Es erwachsen zudem neue Banden aus vorhandenen Schultern wie bei Wellenzahlen von 1578  $\text{cm}^{-1}$  und 1175  $\text{cm}^{-1}$ . Die langsame Zersetzung der Probe kann

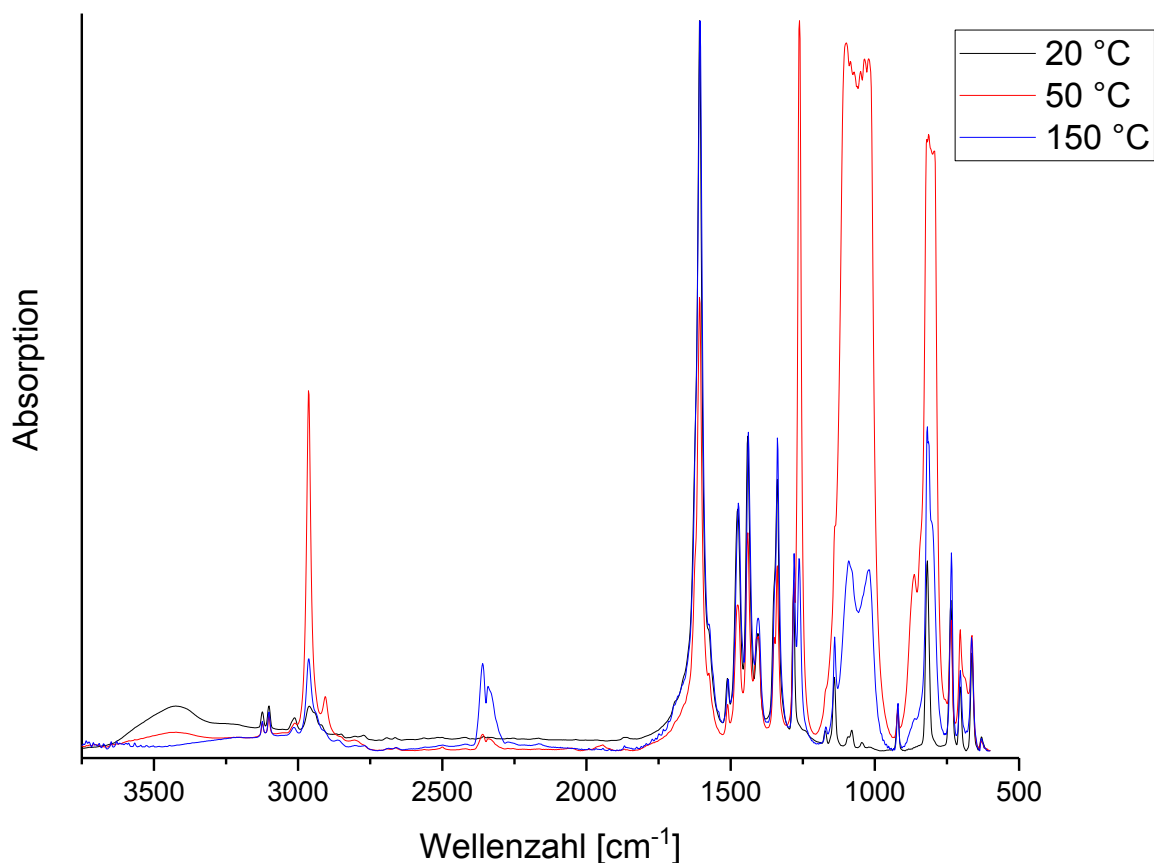
ab einer Temperatur von 150 °C beobachtet werden. Die sehr breite Bande bei 3426 cm<sup>-1</sup> wächst stetig an und verbreitert sich so, dass sie in die Bande der CH-/CH<sub>3</sub>-Streckschwingung läuft. Zusätzlich dazu hebt sie sich von der Basislinie ab, welches auf ein starkes Grundrauschen kleiner Moleküle schließen lässt. Da nach dem Erwärmen auf 250 °C und anschließendem Vermessen der abgekühlten Probe auf 20 °C immer noch Schwingungen des Grundgerüsts zu erkennen sind, kann davon ausgegangen werden, dass dieses Grundgerüst eine hohe Stabilität aufweist. Da jedoch charakteristische Banden bei ca. 2900 cm<sup>-1</sup> und ca. 800 cm<sup>-1</sup> fehlen, kann auch hier von einer Reprotonierung zum 1,3-Dimethylimidazol ausgegangen werden.

Im Fall des Kalium-1-methylimidazol-2-carboxylats **82** können bei der IR-Messungen verschiedene Beobachtungen erlangt werden. Die IR-Spektren sind in Abbildung 35 und 36 dargestellt. Die Absorptionsbanden bei 3101 cm<sup>-1</sup> und 3123 cm<sup>-1</sup>, die der Streckschwingung der CH-Gruppe von C4 und C5 zugeordnet werden können, sowie die Bande bei 1607 cm<sup>-1</sup> der C-N-Doppelbindung und alle Banden, die der C-C-Doppelbindung zugehörig sind, erfahren keine Veränderung.<sup>[175]</sup> Das Grundgerüst bleibt demnach unverändert im Verlauf des Temperaturgradienten. Die sehr breite Bande bei 3423 cm<sup>-1</sup>, die auf Kristallwasser im Molekül hindeutet, wird kleiner und ist ab einer Temperatur von 50 °C verschwunden. Auch die Carboxylatbande bei 736 cm<sup>-1</sup> schrumpft bei steigender Temperatur. Die Deformationsbanden *ip* und *oop* des CO<sub>2</sub> wachsen auch bei diesem Molekül mit steigender Temperatur von 2341 cm<sup>-1</sup>, 2360 cm<sup>-1</sup> und 665 cm<sup>-1</sup>. Bei Betrachtung der hier aufgenommenen Spektren fällt auf, dass viele Banden bei einer Temperatur von 50 °C mit einer sehr hohen Intensität bei Wellenzahlen auftauchen, bei denen vorher keine Banden zu finden waren und ab Temperaturen > 50 °C wieder kleiner werden.



**Abbildung 35:** IR-Spektren von **82** im Temperaturverlauf von 20 °C bis 150 °C, abgebildet im Wellenzahlenbereich von 3750 cm⁻¹ bis 500 cm⁻¹.

Zur genaueren Betrachtung dieses Phänomens sind in Abbildung 36 die aufgenommenen IR-Spektren von **82** bei 20 °C, 50 °C und 150 °C aufgeführt. Die Absorptionsbanden bei 2900 cm⁻¹, bei 1080 cm⁻¹ und 1044 cm⁻¹ werden bei 50 °C deutlich größer, verlieren jedoch beim weiteren Erwärmen wieder an Intensität. Die Absorptionsbande bei 818 cm⁻¹ dagegen gewinnt ebenfalls deutlich an Intensität, wird zusätzlich breiter und bekommt eine neue Schulter, die bei Temperaturen > 50 °C wieder kleiner wird. Vergleichbar ist die breite Absorptionsbande zwischen 1044 cm⁻¹ und 1080 cm⁻¹ mit der Streckschwingung der Silicium-Sauerstoff-Silicium-Bindung im Polydimethylsiloxan. Diese Deformationsschwingung weist sowohl die gleiche Wellenzahl als auch die gleiche Form auf, wie die IR-Spektren des Carboxylats **82** bei Temperaturen > 50 °C.<sup>[176]</sup> Eine Möglichkeit, die diese starken Banden erklären könnte, ist, dass die decarboxylierten Imidazole untereinander polymerisieren oder eine Ringöffnungspolymerisation stattfindet. Gegen die Ringöffnungspolymerisation spricht jedoch, dass Absorptionsbanden der Grundstruktur des Imidazols noch im Spektrum vorhanden sind. Auch die NMR- und die TGA-Ergebnisse bestätigen nicht, dass sich das Grundgerüst beim Erwärmen verändert.



**Abbildung 36:** IR-Spektren von **82** bei 20 °C (schwarz), 50 °C (rot) und 150 °C (blau) abgebildet im Wellenzahlenbereich von 3750 cm<sup>-1</sup> bis 500 cm<sup>-1</sup>.

Die Absorptionsbanden, die das 1-Methylimidazol beschreiben würden, erscheinen weder beim Erwärmen des KBr-Presslings bis auf 250 °C noch nach dem Abkühlen auf 20 °C, somit kann auch bei **82** eine Reprotonierung im KBr-Pressling ausgeschlossen werden.

Die IR-Spektren des Carboxylats **69** zeigen, dass dieses viel Kristallwasser eingelagert hat und dass das Grundgerüst des Moleküls über einen großen Temperaturbereich gleich bleibt. Bei diesem Molekül ist ebenfalls eine Decarboxylierung an den Absorptionsbanden 2361 cm<sup>-1</sup>, 2341 cm<sup>-1</sup> und 663 cm<sup>-1</sup> erkennbar. Einige Banden, wie die der CH-Streckschwingung (3181 cm<sup>-1</sup>), werden auch hier kleiner oder verschwinden ganz. Andere Banden, wie die der C-N-Deformationsschwingung (1110 cm<sup>-1</sup> bis 1251 cm<sup>-1</sup>), spalten sich auf und es entstehen zusätzlich neue Signale. Werden die hier vermessenen Carboxylate des Pyridins (**64**) und Chinolins (**62**) betrachtet, so zeigen diese, wie die anderen Carboxylate auch, Decarboxylierung. Bei beiden Carboxylaten werden sowohl die Carboxylatbanden als auch die Wasserbande kleiner und die Absorptionsbanden der Deformationsschwingungen vom CO<sub>2</sub>

wachsen. Die Absorptionsbanden des Grundgerüsts bleiben alle nahezu unverändert, zu dem erscheinen bei beiden Molekülen keine neuen Absorptionsbanden.

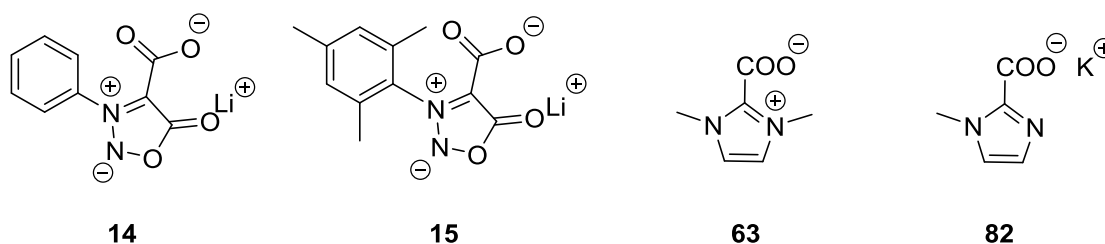
Beim Vergleich aller hier aufgenommenen IR-Spektren fällt auf, dass sowohl bei den Sydnon-4-carboxylaten als auch bei den anderen *N*-heterocyclischen Carboxylaten, die hier vermessen wurden, neue Banden auftreten. Diese neuen Banden sind in allen Spektren in sehr ähnlichen Wellenzahlbereichen aufzufinden und bisher sind diese Banden jedoch nicht eindeutig einer bestimmten Gruppe zuordenbar. Da diese Banden während der Decarboxylierung entstehen, dem Grundgerüst nicht direkt zuzuweisen sind und auch definitiv nicht zu denen des entstehenden CO<sub>2</sub> gehören, kann vermutet werden, dass hinter den entstehenden Banden eine vom Carben ausgehende Schwingung stecken könnte. Möglich wäre auch ein Übergangszustand zwischen der Decarboxylierung und der Recarboxylierung. Das CO<sub>2</sub> ist in dem KBr-Pressling gefangen, da die Banden bei ca. 2300 cm<sup>-1</sup> mit steigender Temperatur wachsen und diese auch nach Zersetzung des Carboxylats im KBr-Pressling vorhanden sind.

Bei der Betrachtung von Carbonsäuren unter den gleichen Messbedingungen, wie die der Carboxylate, kann auch hier beobachtet werden, dass CO<sub>2</sub> aus dem Molekül austritt. Im Fall der 1-Methylimidazol-2-carbonsäure wachsen die Banden der Deformationsschwingungen *ip* und *oop* bei 665 cm<sup>-1</sup>, 2362 cm<sup>-1</sup> und 2341 cm<sup>-1</sup> mit steigender Temperatur an. Ab einer Temperatur von 150 °C kann die Zersetzung des gesamten Moleküls beobachtet werden, die Banden bei 2339 cm<sup>-1</sup> und 665 cm<sup>-1</sup> bleiben jedoch bestehen und sind scharf abgegrenzt. Bis auf vereinzelte Banden, die sich verkleinern, sind keine weiteren Auffälligkeiten erkennbar. Bei der 1*H*-Imidazol-4-carbonsäure ist das Wachstum der Absorptionsbanden bei 665 cm<sup>-1</sup> und 2338 cm<sup>-1</sup> zu beobachten. Auch bei diesen Messungen deuten diese Banden auf den Austritt von CO<sub>2</sub> hin. Im Temperaturverlauf verkleinern sich alle Banden des Grundgerüsts und eine Zersetzung der gesamten 1*H*-Imidazol-4-carbonsäure ist ab einer Temperatur von 250 °C erkennbar. Die Banden des CO<sub>2</sub> werden ebenfalls schärfer abgegrenzt und bleiben bestehen. Das stützt die Vermutung, dass das CO<sub>2</sub> bei allen untersuchten Carboxylaten im KBr-Pressling eingefangen wird.

## 5.6 Decarboxylierungsverfolgung mittels Raman-Spektroskopie

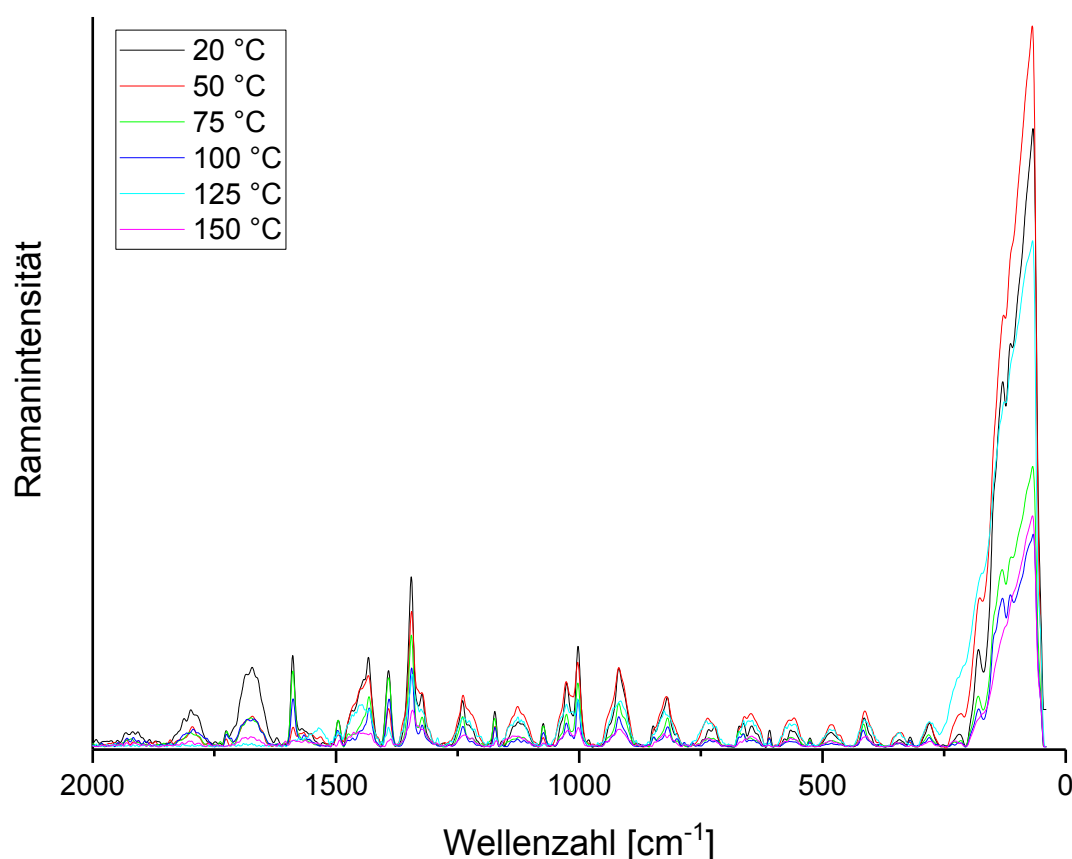
Um die hier durchgeführten IR-Messungen der Sydnon-4-carboxylate und weiterer Carboxylate zu vervollständigen, wurden in diesem Kapitel Raman-Messungen mit Lithium-*N*-

phenylsydnon-4-carboxylat (**14**), Lithium-*N*-mesitylsydnon-4-carboxylat (**15**) und den beiden Imidazolcarboxylaten **63** und **82** durchgeführt (Abb. 37).



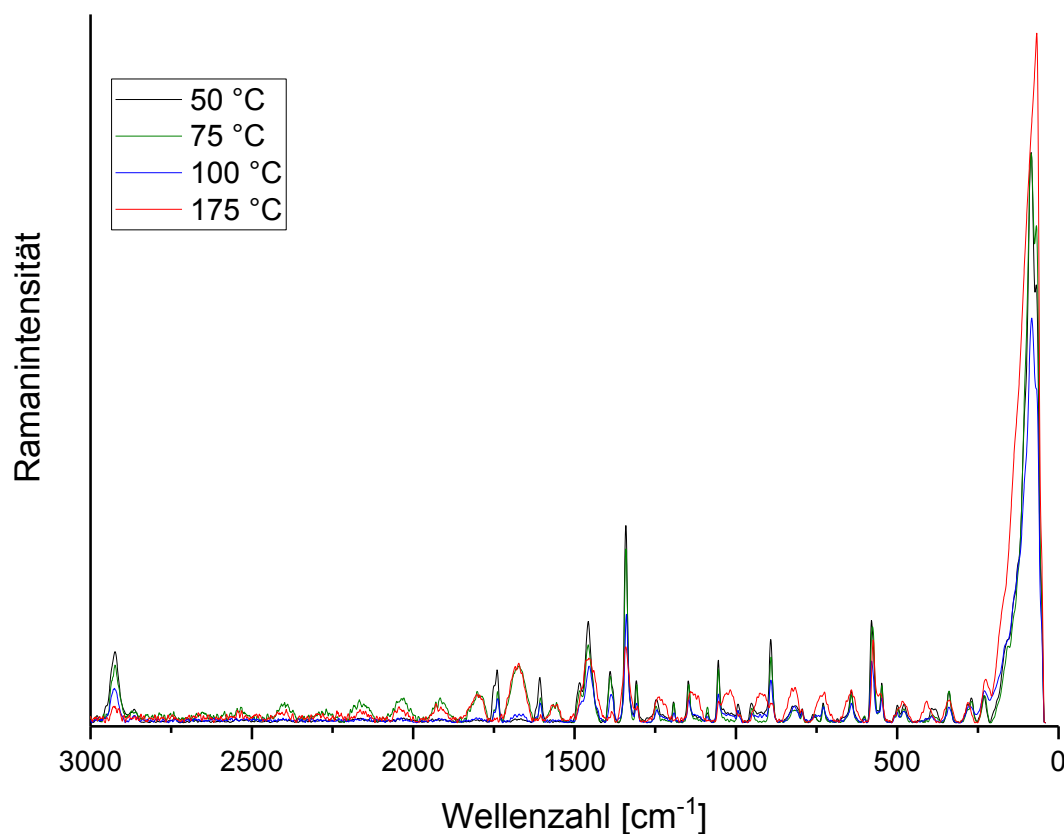
**Abbildung 37:** Mittels Raman-Spektroskopie vermessene Carboxylate.

Mit der Raman-Spektroskopie können sowohl feste als auch flüssige Proben untersucht werden. Dabei reicht das Spektrum der messbaren Proben von einzelnen Molekülen bis zu biologischen Systemen, so kann bspw. zwischen cancerogenen und gesunden Proben unterschieden werden.<sup>[177]</sup> In diesem Abschnitt wurden reine Feststoffe als Proben verwendet, um die Vergleichbarkeit mit den IR-Spektren zu wahren. Die Raman-Spektroskopie wird oft als zerstörungsfrei bezeichnet, es ist jedoch möglich, dass sich durch den Eintrag von Energie die Probe erwärmt. Durch das Erwärmen kann es zu strukturellen Veränderungen der Moleküle kommen und somit auch zu Veränderungen des Spektrums.<sup>[178]</sup> Die Proben wurden daher zuerst bei Raumtemperatur vermessen. Nach 15 Min. wurde eine Wiederholungsmessung unter den gleichen Bedingungen durchgeführt. Da keine Veränderungen im Spektrum beobachtet werden konnte, kann davon ausgegangen werden, dass die Messungen bei Raumtemperatur keinen Einfluss auf die Strukturen haben. Die hier vermessenen Proben wurden auf den Linkam-Tisch gegeben und vermessen. Die Proben wurden ebenfalls erwärmt und bei der jeweiligen Temperatur für 15 Min. equilibriert, bevor die Messung durchgeführt wurde. Die Messungen wurden in einem Temperaturbereich von 20 °C bis 200 °C durchgeführt. Die Decarboxylierungen der Verbindungen vollzog sich insgesamt sehr langsam und konnte auch in den Raman-Spektren erkannt werden. In den Abbildungen 39 und 40 sind die Raman-Spektren des Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylats (**14**) und des Lithium-*N*-mesitylsydnon-4-carboxylats (**15**) dargestellt. Zum Vergleich sind in Abbildung 41 die aufgenommenen Raman-Daten des Imidazolcarboxylats **63** gezeigt.



**Abbildung 38:** Raman-Spektren des Lithium-*N*-phenylsydnnon-4-carboxylats (**14**) abgebildet in einem Wellenzahlenbereich von 0  $\text{cm}^{-1}$  bis 2000  $\text{cm}^{-1}$ , aufgenommen in einem Temperaturbereich 20 °C bis 150 °C.

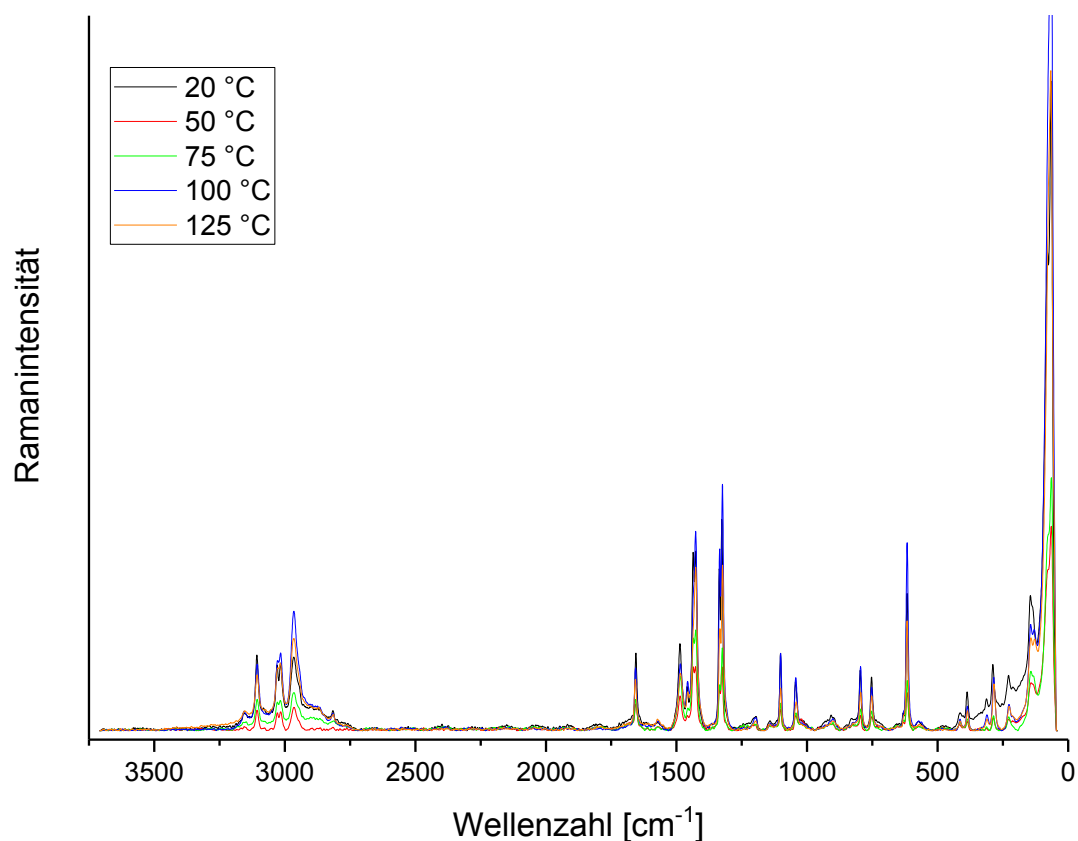
Anhand der Raman-Spektren der Sydnnon-4-carboxylate kann die Decarboxylierung ebenfalls verfolgt werden. Die Signale bei 86  $\text{cm}^{-1}$ , 144  $\text{cm}^{-1}$ , 169  $\text{cm}^{-1}$  und 1206  $\text{cm}^{-1}$ , welche den Schwingungsbanden des  $\text{CO}_2$  zuzuordnen sind<sup>[175]</sup>, gewinnen bei der Decarboxylierung an Intensität. Dabei verschwindet die Bande bei 86  $\text{cm}^{-1}$  in der Bande bei 65  $\text{cm}^{-1}$ , welche beim Erwärmen der Proben an Intensität verliert, sie nimmt allerdings an Breite zunimmt. In den Raman-Spektren des Lithium-*N*-phenylsydnnon-4-carboxylats (**14**) kann zusätzlich beobachtet werden, dass beim Erwärmen die Bande bei 1680  $\text{cm}^{-1}$  deutlich kleiner wird. Auch beim Lithium-*N*-mesitylsydnnon-4-carboxylat (**15**) kann beobachtet werden, dass diese Absorptionsbande eine Veränderung erfährt, die jedoch im Verlauf des Temperaturgradienten schwankend ist. So ist die Intensität bei 50 °C ähnlich schwach wie bei 100 °C. Bei 75 °C ist sie größer als bei 50 °C, jedoch nahezu gleich zu der Intensität bei 175 °C.



**Abbildung 39:** Raman-Spektren des Lithium-*N*-mesitylsydnnon-4-carboxylats (**15**), abgebildet in einem Wellenzahlenbereich von 0 cm<sup>-1</sup> bis 3000 cm<sup>-1</sup>, aufgenommen in einem Temperaturbereich 50 °C bis 175 °C.

Bei den Imidazolcarboxylaten **63** und **82** kann neben der Intensitätszunahme der CO<sub>2</sub>-Banden auch die Abnahme der Bande bei 65 cm<sup>-1</sup> und eine Aufspaltung derselbigen beobachtet werden (Abb. 40). Bei **63** nimmt die Intensität der Absorptionsbande bei 3000 cm<sup>-1</sup>, die den Methylgruppen zugeordnet werden kann, ab. Diese Abnahme weist auf eine Veränderung der Bindungen hin. Bei **82** verschieben sich die Banden ungeachtet ihrer Intensität von 1330 cm<sup>-1</sup> und 1206 cm<sup>-1</sup> zu höheren Wellenzahlen.





**Abbildung 40:** Raman-Spektren von **63** abgebildet in einem Wellenzahlenbereich von 0 cm<sup>-1</sup> bis 3000 cm<sup>-1</sup>, aufgenommen in einem Temperaturbereich 20 °C bis 125 °C.

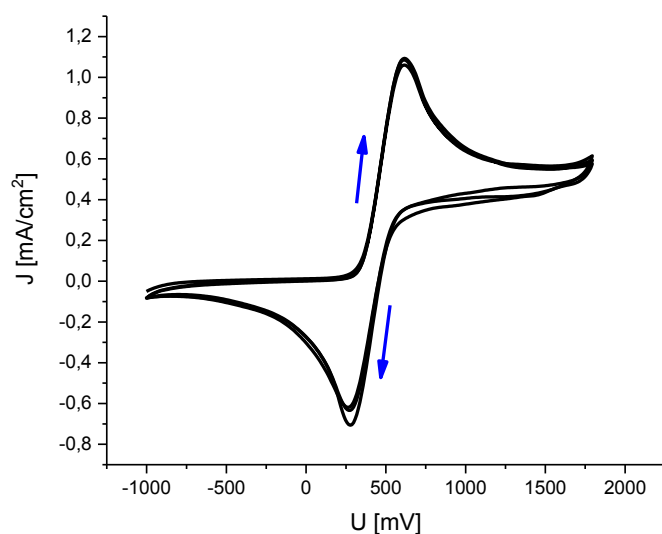
Insgesamt kann bei allen durchgeführten Messungen gesagt werden, dass die Signale, die dem CO<sub>2</sub> zugeordnet werden können, an Intensität gewinnen und einige weitere Signale eine Veränderung erfahren. Die Banden, die in den IR-Spektren neu erscheinen, sind in den Ramanspektren nicht eindeutig ersichtlich, auch die dazugehörigen erwarteten Obertöne nicht. Daher kann nicht gesagt werden, ob die Carbenfunktionalität im IR- und im Raman-Spektrum ersichtlich ist. Es besteht die Möglichkeit, dass die neuen Banden in den IR-Spektren dieses zeigen. Das ist jedoch in den Raman-Spektren nicht der Fall. Denkbar ist, dass bei den hier vermessenen Substanzen zwar ein Carben präsent, dieses aber nicht ramanaktiv ist. Um dem auf den Grund zu gehen, müssten weitere Messungen mit symmetrischeren Molekülen durchgeführt werden.

## 6 Cyclovoltammetrie

Sowohl der Sydnonpalladiumkomplex (**19**) als auch das Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylat (**14**) in Kombination mit verschiedenen Palladiumkomplexen ergaben gute, sehr gute, z. T. sogar nahezu quantitative Ergebnisse in unterschiedlichen Katalysereaktionen. Es ist möglich, dass die eingesetzten Sydnonverbindungen die oxidative Addition fördern und somit die Reaktion verbessern. Die Verbindungen sollten daher ein Redoxpotential aufweisen, welches in diesem Kapitel überprüft wird.

Die Cyclovoltammetrie bietet als dynamisches, elektroanalytisches Verfahren die Möglichkeit Elektronentransferreaktionen zu untersuchen und erlaubt, die Reversibilität der Elektronenübergänge zu ermitteln. Aus den gemessenen Potentialkurven der Redoxvorgänge lassen sich anschließend die energetischen Niveaus der Verbindungen bestimmen. Bei der Betrachtung der Cyclovoltammogramme ergeben sich die Halbstufenpotentiale aus dem arithmetischen Mittel der Peakpotentiale. Die Differenz der Anoden- und Kathodenpotentiale beträgt für den Einelektrodenübergang unter Idealbedingungen bei 25 °C ca. 59 mV. Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden in wasserfreiem, entgasten DCM durchgeführt. Bei allen Messungen wurden 0.1 mol/L Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBAPF<sub>6</sub>) als Leitsalz eingesetzt. Durch die Verwendung eines Leitsalzes wird eine ausreichende Leitfähigkeit in der Probelösung erreicht, zusätzlich dazu werden Migrationsströme vermieden, die als Fehler in die Messungen eingehen könnten. Die Konzentrationen der zu untersuchenden Substanzen liegt bei  $2 \cdot 10^{-3}$  mol/L. Als Arbeitselektrode diente eine Platinelektrode, als Gegenelektrode eine weitere Platinelektrode und als Referenzelektrode wurde eine Normalwasserstoffelektrode verwendet. Im Fall des Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylats (**14**) wurden, aufgrund der mäßigen Löslichkeit in DCM, zusätzlich Messungen in Wasser durchgeführt. Bei den in wässrigem Medium durchgeführten Messungen wurden die gleichen Elektroden verwendet, jedoch trockenes Kaliumsulfat (0.1 mol/L) als Leitsalz eingesetzt. Alle Substanzen wurden mit Vorschubgeschwindigkeiten von 50 mV/s, 100 mV/s und 200 mV/s vermessen. Bei allen Messungen wurden jeweils drei Cyclen vermessen.

Abbildung 41 zeigt exemplarisch den Verlauf eines Cyclovoltammogramms, aufgenommen von Ferrocen in DCM mit TBAPF<sub>6</sub> (0.1 mol/L) bei 200 mV/s. Beim Erreichen des kathodischen Spitzenpotentials, dem Minimum der Kurve, wird die neutrale Spezies zum Radikalanion reduziert und beim Zurückfahren des Potentials erfolgt leicht versetzt am anodischen Spitzenpotential die Oxidation zur neutralen Spezies.



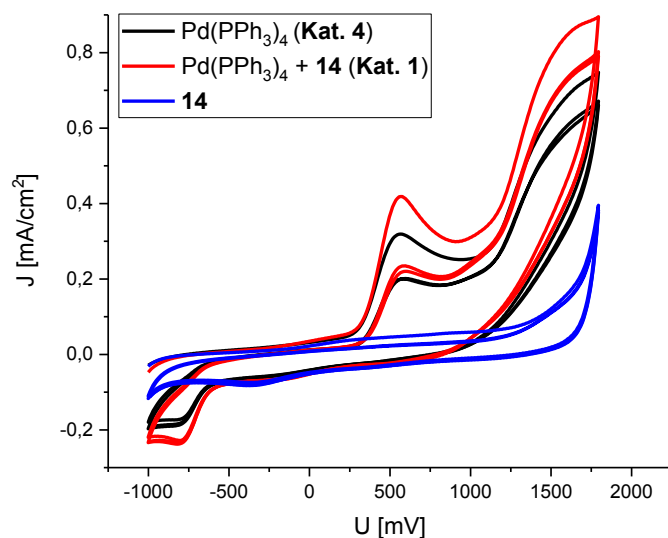
**Abbildung 41:** Cyclovoltammogramm von Ferrocen gemessen in DCM bei 200 mV/s.

Der Abstand von Reduktions- und Oxidationsmaximum ist kinetisch bedingt. Die Reaktionen an den Elektroden laufen diffusionskontrolliert ab. Aus der Differenz der anodischen und kathodischen Spitzenpotentiale kann u. a. bestimmt werden, ob ein Redoxprozess elektrochemisch reversibel, quasireversibel oder irreversibel ist. Ein reversibler Elektronentransfer liegt bei einem Abstand von  $< 59$  mV vor. Vergrößert sich der Abstand mit steigender Vorschubgeschwindigkeit, so ist der Elektronentransfer quasireversibel. Irreversible Elektronentransfers sind aufgrund der langsamen Ladungsübertragungen an der Elektrode durch das Fehlen der Rückoxidation- oder Rückreduktionssignale charakterisiert.

In den Abbildungen 42 bzw. 43 sind die Cyclovoltammogramme von  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ , von  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  mit Lithium-*N*-phenylsydnnon-4-carboxylat (**14**), von Lithium-*N*-phenylsydnnon-4-carboxylat (**14**) bzw. vom Sydnnonpalladiumkomplex (**19**) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 200 mV/s dargestellt.

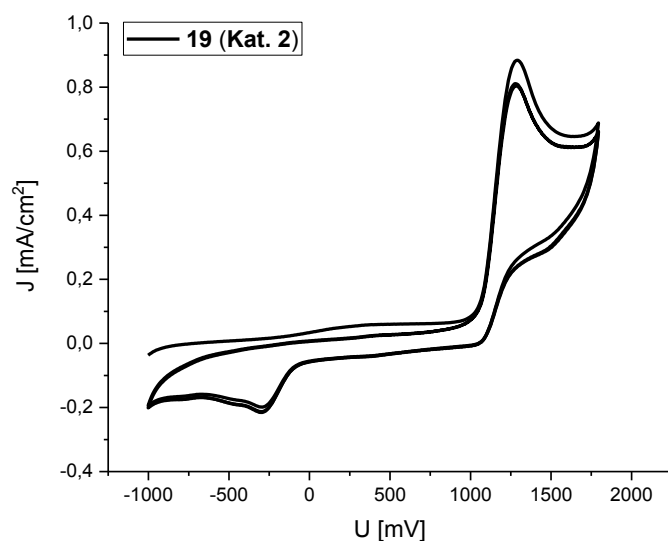
Die Cyclovoltammogramme von  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  und von  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  mit Lithium-*N*-phenylsydnnon-4-carboxylat (**14**) weisen jeweils zwei Halbstufenpotentiale in der Oxidation auf, die quasireversibel sind. Bei der Reduktion weisen beide ein Potential auf, welches ebenfalls quasireversibel ist. Bei steigender Vorschubgeschwindigkeit vergrößert sich bei beiden Proben der Abstand zwischen dem Signal der Oxidation und der Reduktion.<sup>[179]</sup> Das Lithium-*N*-phenylsydnnon-4-carboxylat (**14**) weist im Cyclovoltammogramm nur ein Redoxpotential auf,

welches nicht reversibel ist. Es ist keine Rückoxidation erkennbar. Dieses Signal deutet auf die Decarboxylierung des Moleküls hin.



**Abbildung 42:** Cyclovoltammogramme von  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (schwarz), von  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  mit Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylat (**14**) (rot) und des Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylats (**14**) (blau) gemessen in DCM bei 200 mV/s.

Auch der *N*-Phenylsydnonpalladiumkomplex (**19**) weist sowohl ein quasireversibles Oxidationspotential, als auch ein quasireversibles Reduktionspotential auf.



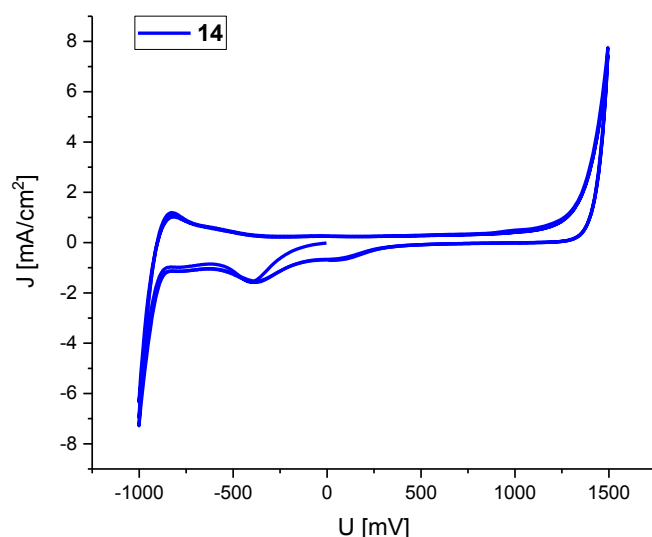
**Abbildung 43:** Cyclovoltammogramm des *N*-Phenylsydnonpalladiumkomplex (**19**), gemessen in DCM bei 200 mV/s.

In der nachfolgenden Tabelle 36 sind die Oxidations- bzw. Reduktionspotentiale der Elektronenüberträger, welche aus den Diagrammen abgelesen werden können, aufgeführt. Dabei fällt auf, dass bei allen vermessenen Verbindungen die Oxidationspotentiale sehr viel größer als die Redoxpotentiale sind.

**Tabelle 35:** Oxidations- und Reduktionspotential der Elektronenüberträger. Redoxpotentiale sind gegen NHE angegeben. Bedingungen: Vorschubgeschwindigkeit 200 mV/s, 2.5 mM/L Substanz in DCM, Leitsalz 0.1 mol/L TBAPF<sub>6</sub>. Beim Vergleich der Strommessung von Oxidation und Reduktion war das Verhältnis des anodischen und kathodischen Stroms der Redoxwellen in allen Fällen ungefähr eins.

Lfd.-Nr.	Verbindung	E <sub>Ox</sub> [V]	E <sub>Red</sub> [V]
1	Ferrocen	+0.63	+0.27
2	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	+1.61	-0.91
3	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> + <b>14</b>	+1.79	-1.00
4	<b>14</b>	+1.79	-1.00
5	<b>19</b>	+1.29	-0.30

Das Lithium-*N*-phenylsydnnon-4-carboxylat (**14**) weist eine mäßige Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln auf, daher wurden die Messungen der Cyclovoltammetrie in Wasser wiederholt. Bei den Messungen wurde beim Einsatz gleicher Elektroden trockenes Kaliumsulfat (0.1 mol/L) als Leitsalz verwendet. Die Messungen wurden bei Vorschubgeschwindigkeiten von 50 mV/s, 100 mV/s und 200 mV/s vermessen (Abb. 44 bei 200 mV/s).



**Abbildung 44:** Cyclovoltammogramm des Lithium-*N*-phenylsydnnon-4-carboxylats (**14**), gemessen in Wasser bei 200 mV/s.

Bei den Cyclovoltammetriemessungen von **14** im wässrigen Medium konnten zwei Halbstufenpotentiale in der Reduktion aufgenommen werden. Auch bei diesen Potentialen handelt es sich um einen irreversiblen Vorgang, da sich keine Rückoxidationspeaks im Cyclovoltammogramm finden lassen.

Aus den Differenzen der Stromstärken lassen sich die Redoxpotentiale der Substanzen erkennen. Liegt der Wert bei 1, so ist die vermessene Substanz redoxaktiv. Bei Werten, die davon abweichen, nimmt die Redoxaktivität dementsprechend ab.<sup>[179]</sup>

**Tabelle 36:** Redoxpotentiale der Elektronenüberträger. Die Redoxpotentiale sind gegen NHE angegeben. Bedingungen: Vorschubgeschwindigkeit 200 mV/s, 2.5 mM/L Substanz in DCM, Leitsalz 0.1 mol/L TBAPF<sub>6</sub>.

Lfd.-Nr.	Substanz	$J_{\max}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$J_{\min}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$J_{\min}/J_{\max}$
1	Ferrocen	1.00	-0.70	0.70
2	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	0.75	-0.22	0.30
3	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> + <b>14</b>	0.90	-0.24	0.30
4	<b>14</b>	0.20	-0.40	0.20
5	<b>19</b>	0.80	-0.29	0.40

Aus Tabelle 36 kann entnommen werden, dass von den vermessenen Verbindungen das Ferrocen bei den vorherrschenden Bedingungen das höchste Redoxpotential (0.70) aufweist. Der Sydnopalladiumkomplex (**19**) weist ein Redoxpotential (0.40) auf, welches höher ist als das des Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.30). Das Redoxpotential von Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> erhöht sich durch die Zugabe von Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylat (**14**) jedoch nicht signifikant. Bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s steigt das Redoxpotential des Sydnopalladiumkomplexes (**19**) auf einen Wert von 0.50 an, was das quasireversible Redoxpotential bestätigt.

## 7 Experimenteller Teil

### 7.1 Allgemeine Hinweise

#### Chemikalien und Lösungsmittel:

Alle für die Reaktionen verwendeten Chemikalien bzw. Feinchemikalien, deren Synthese nicht gesondert beschrieben wurde, sind von den Firmen ACROS ORGANICS, ALFA AESAR, CARBOLUTION CHEMICALS, FLUKA, MERCK, SIGMA-ALDRICH, HONEYWELL und TCI EUROPE bezogen und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt worden. Gleiches gilt für kommerziell erworbene, trockene Lösungsmittel wie absolutisiertes *N,N*-Dimethylformamid. Andere absolutierte Lösungsmittel wurden entweder mit dem MP5 Solvent Purification System der Firma INERT TECHNOLOGY (Toluol, THF, DCM, Diethylether) oder nach den entsprechenden Labormethoden<sup>[180]</sup> getrocknet und unter Stickstoff aufbewahrt. Zum Absolutieren wurden vorgetrocknete Lösungsmittel, wie 1,4-Dioxan und Triethylamin, über Natriumdraht mit Benzophenon als Indikator getrocknet, unter Rückfluss gerührt und destilliert. Bei Reaktionen, die mit trockenen Lösungsmitteln unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt wurden, ist hochreiner Stickstoff der Firma LINDE verwendet worden. Die eingesetzten deuterierten Lösungsmittel stammten von der Firma DEUTERO GmbH. Das verwendete Trockeneis wurde über eine CO<sub>2</sub>-Steigrohrflasche der Firma WESTFALEN mittels einer SNOWPACK-Manschette der Firma MESSER UK hergestellt.

#### NMR-Spektroskopie:

Für die Aufnahmen von <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>15</sup>N-, <sup>19</sup>F- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren wurden ein digitales FT-NMR Spektrometer „Bruker Avance“ der Firma BRUKER mit einer Protonenfrequenz von 400 MHz und ein digitales FT-NMR Spektrometer „Bruker Avance III“ der Firma BRUKER mit einer Protonenfrequenz von 600 MHz eingesetzt. Die chemische Verschiebung  $\delta$  in den erhaltenen Spektren wurde in ppm angegeben. Als deuterierte Lösungsmittel für die Messungen kamen Deuteriochloroform (CDCl<sub>3</sub>), Deuterodimethylsulfoxid (DMSO-*d*<sub>6</sub>), Deuteroacetonitril (MeCN-*d*<sub>3</sub>), Deuteroessigsäure (CD<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>D), Deuteromethanol (MeOD) oder Deutero-1,4-dioxan (Dioxan-*d*<sub>6</sub>) als Lösungsmittel zum Einsatz. Als interner Standard für die Aufnahme von <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren diente das Signal des entsprechenden Lösungsmittels<sup>[181]</sup> oder TMS ( $\delta$  = 0.00 ppm). Wenn nicht anders angegeben, wurden die NMR-Spektren bei RT

gemessen. Die Auswertung der Spektren erfolgte mittels Bruker TopSpin 3.5 und MestReNova 10.0.2-15465.

**$^1\text{H}$ -NMR:** Die erhaltenen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (400 MHz bzw. 600 MHz) wurden unter Annahme einer Kopplungsaufspaltung erster Ordnung ausgewertet. Die Kopplungskonstanten  $J_{H,H}$  und  $J_{H,F}$  sind in Hertz (Hz) angegeben. Folgende Abkürzungen kennzeichnen die Multiplizitäten: s (Singulett), d (Dublett), dd (Dublett eines Dubletts), t (Triplet), q (Quartett), qu (Quintett), sext (Sextett), sept (Septett), m (Multipllett) und br (deutlich verbreitertes Signal).

**$^{13}\text{C}$ -NMR:** Die Aufnahme der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren erfolgte  $^1\text{H}$ -breitbandentkoppelt mit einem Viertel der Senderfrequenzleistung für die Protonenresonanz (100 MHz bzw. 150 MHz). Mittels DEPT 135-Methode ( $\theta = 135^\circ$ ) konnten die Signalmultiplizitäten bestimmt werden. Dabei sind Methyl- und Methinkohlenstoffatome mit „+“, Methylenkohlenstoffatome mit „-“ und quartäre Kohlenstoffatome mit „o“ gekennzeichnet. Bei fluorsubstituierten Molekülen sind zusätzlich die C,F-Kopplungskonstanten  $J_{C,F}$  in Hz angegeben worden. Die 1D- und 2D-Spektren der Nitroverbindungen sind mittels „Non Uniform Sampling“ (NUS) gemessen worden.

**$^{19}\text{F}$ -NMR:** Für einige Moleküle mit Fluorsubstituenten wurden zusätzlich  $^1\text{H}$ -breitbandentkoppelte  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren mit einer Senderfrequenz von 564 MHz am Spektrometer „Avance III 600 MHz“ aufgenommen. Dabei diente  $\text{CCl}_3\text{F}$  in  $\text{DMSO-d}_6$  bzw. in  $\text{CDCl}_3$  als externer Standard ( $\delta = 0.00$  ppm).

**$^{15}\text{N}$ -NMR:** In einigen Fällen wurden zusätzlich  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektren mit einer Senderfrequenz von 61 MHz am Spektrometer „Avance III 600 MHz“ aufgenommen. Dabei diente Nitromethan als externer oder interner Standard ( $\delta = 0.00$  ppm).

**$^{31}\text{P}$ -NMR:** Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wurden mit einer Senderfrequenz von 243 MHz am Spektrometer „Avance III 600 MHz“ gemessen, dabei diente Phosphorsäure (85%) in  $\text{CDCl}_3$  als externer Standard ( $\delta = 0.00$  ppm).

Zur Strukturaufklärung bzw. Signalzuordnung literaturunbekannter Verbindungen wurden in allen Fällen zweidimensionale Spektren aufgenommen ( $\text{H,H-COSY}$ ,  $\text{HSQC}$  und  $\text{HMBC}$ ).



**Infrarotspektroskopie:**

Die IR-Spektren wurden im Wellenbereich von  $400\text{ cm}^{-1}$  bis  $4000\text{ cm}^{-1}$  mit dem FT-IR-Spektrometer „ALPHA“ der Firma BRUKER aufgenommen. Im Wesentlichen wurde dabei auf die Diamant-ATR-Einheit des Gerätes zurückgegriffen und bei Raumtemperatur gemessen. Des Weiteren wurden Proben als KBr-Pressling auf dem FT-IR-Raman-Spektrometer „Vertex 70 V“ der Firma BRUKER bei unterschiedlichen Temperaturen vermessen. Zum Erwärmen der entsprechenden KBr-Presslinge wurde ein Linkam-Tisch der Firma LINKAM verwendet, welcher an das IR-Gerät angeschlossen wird.

**Raman-Spektroskopie:**

Für die Untersuchungen wurde ein Raman-Mikroskop der Firma BRUKER verwendet. Bei dem Modell handelt es sich um das „Vertex 70 V“ mit Ram II-Modul, Nd: YAG-Laser, Senterra (532 nm Laser) und Ramanscope. Die Proben wurden mit Hilfe eines 10-fachen Objektivs und einer Anregungswellenlänge von 532 nm untersucht. Zum Erwärmen der Proben wurde ein Linkam-Tisch der Firma LINKAM verwendet, welcher an das Raman-Spektrometer angeschlossen wird.

**Massenspektrometrie:**

Die Massenspektren wurden mittels VARIAN Massenspektrometer „320-MS TQ“ mit drei Quadrupolen, der mit einem VARIAN Gaschromatographen „450-GC“ verbunden ist, gemessen. Dabei wurden die Proben entweder mittels Split/Splitless-Injektion am GC oder Direkteinlass (*Direct exposure probe*: DEP bzw. *direct insertion probe*: DIP) dem Massenspektrometer zugeführt. Die Analytsubstanz wurde dabei entweder durch Elektronenstoß (EI mit 20 eV oder 70 eV) oder chemisch (CI mit Methan) ionisiert. Neben den relativen Massen ( $m/z$ ) wurden die dazugehörigen Intensitäten der jeweiligen Peaks in Prozent und zugeordnete Molekülfragmente in Klammern angegeben. Zusätzlich stand für die Aufnahme von ESI-MS-Spektren ein LC/MSD-System Serie „HP 1100“ der Firma HEWLETT PACKARD/AGILENT zur Verfügung. Sofern nicht anders angegeben, wurden die Analytsubstanzen bei einer Trocknungsgas-temperatur von  $390\text{ °C}$  und einer Kapillarspannung von 4000 V vermessen. Die Proben wurden dabei in Methanol oder Acetonitril gelöst und direkt aus dem Lösungsmittel gesprüht. Außerdem stand für die ESI-MS-Spektren das „Impact II“, ein LC/MS-System, der Firma BRUKER zur Verfügung. Die Spektren wurden, sofern nicht anders angegeben, bei einer

Trocknungstemperatur von 400 °C, einer Kapillarspannung von 2500 V, einem Nebulizerdruck von 0.3 bar und einem Gasdurchfluss von 4 L/min vermessen.

### **Hochaufgelöste Massenspektrometrie:**

Die hochaufgelösten Massenspektren (HR-MS) wurden im Institut für Organische Chemie der TU Clausthal und am Massenspektrometriezentrum des Instituts für Organische Chemie der Leibniz Universität Hannover aufgenommen. Für die hochaufgelösten ESI-Massenspektren stand im Hause das Massenspektrometer „Impact II“, ein LC/MS-System, der Firma BRUKER zur Verfügung. Die Spektren wurden, sofern nicht anders angegeben, bei einer Trocknungstemperatur von 400 °C, einer Kapillarspannung von 2500 V, einem Nebulizerdruck von 0.3 bar und einem Gasdurchfluss von 4 L/min vermessen. In Hannover wurden die hochaufgelösten EI-Massenspektren an einem „VG Autospec“ der Firma VG INSTRUMENTS mit einer Ionisierungsenergie von 70 eV aufgenommen. Die hochaufgelösten ESI-Massenspektren wurden entweder an einem Massenspektrometer „Micromass LCT“ der Firma WATERS mit Lock-Spray-Einheit gekoppelt mit einer HPLC-Anlage „Alliance 695“ (WATERS) oder einem Massenspektrometer „Q-ToF Premier“ der Firma WATERS gekoppelt mit einer UPLC-Anlage „Acquity UPLC“ ebenfalls von WATERS gemessen.

### **Schmelzpunkte:**

Bei den Messungen der Schmelzpunkte wurde eine Schmelzpunktapparatur „SMP 3“ der Firma STUART verwendet. Alle angegebenen Schmelzpunkte bzw. Schmelzbereiche sind unkorrigiert angegeben.

### **Thermogravimetrische Analyse:**

Zur thermogravimetrischen Analyse wurde ein Gerät der Firma TA INSTRUMENTS verwendet. Die Messungen wurden in einem Temperaturbereich von 20 °C bis 800 °C unter Luft oder Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

### **Dünnschichtchromatographie:**

Die zur Reaktionskontrolle, Laufmittelbestimmung und Produktdetektion bei der Säulenchromatographie eingesetzte Dünnschichtchromatographie wurde auf kieselgelbeschichteten DC-Aluminiumplatten (TLC Kieselgel 60 F<sub>254</sub>) der Firma MERCK durchgeführt.

Zur Detektion der Substanzen diente die Fluoreszenzlichtquelle bei  $\lambda = 254$  nm. Zur Verstärkung der Signale wurden die Platten nach der Chromatographie in einem Iod-, Molybdän- oder Kaliumpermanganatbad angefärbt.

### **Säulenchromatographie:**

Zur präparativen Trennung bzw. Aufreinigung von Rohprodukten wurde die Flash-Säulenchromatographie mit Flash-Kieselgel 60 M (230 mesh bis 400 mesh) der Firma MERCK als stationäre Phase verwendet. Als Laufmittel wurden überwiegend Gemische aus destillierten Lösungsmitteln, wie z. B. PE (60/70), EE und DCM verwendet.

### **pH-Wert Messungen:**

Für die Bestimmung von pH-Werten wurde das „Checker 1 HI 98103“ pH-Meter von HANNA<sup>®</sup> verwendet.

### **Röntgenstrukturanalyse:**

Die Röntgenstrukturanalysen wurden im Labor für Anorganische Chemie der Universität Helsinki durchgeführt. Für die Messungen wurde ein BRUKER „D8 VENTURE“ Diffraktometer mit einem Photon100 Detektor eingesetzt.

### **Quantenmechanische Rechnungen:**

Die quantenmechanischen Rechnungen wurden im Institut für Organische Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften Budapest unter Verwendung der Gaussian09-Software<sup>xvii</sup> durchgeführt. Die quantenmechanischen Rechnungen wurden basierend auf der Dichtefunktionaltheorie (DFT) durchgeführt, wobei das dispersionskorrigierte, rangegetrennte Hybrid  $\omega$ B97X-D als Austauschkorrelationsfunktional verwendet wurde, welches in der Gaussian09-Software implementiert ist.<sup>[182]</sup> Für die Optimierung der Geometrie wurde der

---

<sup>xvii</sup> Gaussian 09, Revision A, 02; M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.

6-311G (d, p) polarisierte Triple- $\zeta$  Basissatz verwendet. Zusätzliche Einzelpunktenergieberechnungen wurden für jede optimierte Struktur mit dem größeren 6 311 ++ G (3df, 3pd) Basissatz durchgeführt.<sup>[183]</sup> Die normale Koordinatenanalyse wurde auf dem gleichen theoretischen Niveau durchgeführt, um die Art der identifizierten stationären Punkte zu überprüfen. Nullpunktenergien, thermische und entropische Anteile zu den freien Gibbschen Energien der Gasphase wurden ebenfalls in dem Modell des idealen Gases, starren Rotors und harmonischen Oszillators Modell bei einer Temperatur von  $T = 298.15$  K und einem Druck von  $p = 1$  atm berechnet. Es wurden zusätzliche Konzentrationskorrekturen für alle Reaktionskomponenten mit  $c = 1$  mol/dm<sup>3</sup> angewendet. Die Lösungsmittelleffekte wurden mittels Solvationsenergie (Lösungsmittel: DMSO) am  $\omega$ B97X-D/6-311G (d, p)-Niveau für gasphasenoptimierte Geometrien abgeschätzt. Bei diesen Berechnungen wurde die SMD-Version des „*integral equation formalism polarizable continuum*“-Modells (IEFPCM) angewendet.<sup>[184]</sup> Die freie Gibbs-Energien konnten aus den  $\omega$ B97X-D/6-311++G (3df, 3pd)-Niveau der elektronischen Energie und anderen Beiträgen erhalten werden, alle weiteren konnten auf dem  $\omega$ B97X-D/6-311G (d, p)-Niveau berechnet werden.

### **Drehwert:**

Die Drehwerte wurden mit dem Polarimeter „P1000“ mit einer Natriumdampfampe der Firma KRÜSS bestimmt.

### **Cyclovoltammetrie:**

Für die aufgenommenen Cyclovoltammogramme wurde der Potentiostat: „Ivium Stat.h, Standard:  $\pm 5$  A @  $\pm 10$  V, FRA/EIS 10  $\mu$ Hz bis 8 MHz“ der Firma IVIUM TECHNOLOGIES; die Elektroden: Pt/Pt/NHE; die Referenzsubstanz: Ferrocen/Ferroceum und das Leitsalz: Tetrabutylammoniumhexafluorphosphat (0.1 mol/L) verwendet. Es wurde bei einer Probenkonzentration von je 2 mmol/L und den Standardvorschubgeschwindigkeiten: 200 mV/s, 100 mV/s und 50 mV/s gemessen.

### **Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TRFA)**

Die TRFA-Messungen wurden an der Europa-Universität Flensburg durchgeführt. Dafür wurde das „S2 Picofox“ der Firma BRUKER verwendet. Für die Messungen wurde 1  $\mu$ L der Probelösung (100 mg/L in bidestilliertem Wasser) vermessen, die Messzeiten betrugen dabei 100 s.

## 7.2 Darstellung von Sydnonen und ihren Verbindungen<sup>xviii</sup>

### Allgemeine Arbeitsvorschrift I: Synthese von *N*-Arylglycinethylestern

1.0 Äquivalent Anilin wird mit 1.2 Äquivalenten NaOAc • 3 H<sub>2</sub>O in Ethanol gelöst und langsam und unter starkem Rühren mit 1.2 Äquivalenten  $\alpha$ -Bromessigsäureethylester versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 12 h bei 100 °C gerührt und anschließend auf RT abgekühlt. Das Rohprodukt wird auf ca. 400 mL Eiswasser gegeben und nachfolgend mit EE extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Im Anschluss wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt aus Ethanol umkristallisiert oder säulenchromatographisch aufgereinigt.

### Allgemeine Arbeitsvorschrift II: Synthese von *N*-Alkylglycinethylestern

In *abs.* Diethylether werden 2.5 Äquivalente des Anilins gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wird langsam 1.0 Äquivalent  $\alpha$ -Bromessigsäureethylester, der in *abs.* Diethylether gelöst ist, getropft. Das Reaktionsgemisch wird 3 h bei 0 °C gerührt und anschließend innerhalb von 12 h auf RT erwärmt. Das ausgefallene Ammoniumsalz wird abgetrennt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt.

### Allgemeine Arbeitsvorschrift II.I: Synthese von *N*-Alkylglycinethylestern

In EE werden 2.5 Äquivalente des Anilins und 4.0 Äquivalente K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gelöst. Zu dem Reaktionsgemisch werden vorsichtig 1.0 Äquivalent  $\alpha$ -Bromessigsäureethylester gegeben und anschließend 12 h bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wird das Reaktionsgemisch über Celite filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt.

### Allgemeine Arbeitsvorschrift III: Synthese von *N*-Arylglycinen

Die erhaltenen Glycinderivate (1.0 Äquivalent) werden mit 3.0 Äquivalenten Lithiumhydroxid in einer aus THF und Wasser (1:1) bestehenden Lösung bei 0 °C für 3 h gerührt. Nach der Verseifung wird mit konz. Salzsäure bis zu einem leicht sauren pH-Wert angesäuert. Dabei ist darauf zu achten, dass die Temperatur bei 0 °C gehalten wird. Im Anschluss wird das

---

<sup>xviii</sup> Die Arbeitsvorschriften zu den entsprechenden Sydnonen folgen, sofern nicht anders angegeben, mit einigen Modifikationen der Veröffentlichungen von FANG *et al.*<sup>[23]</sup> bzw. KIER *et al.*<sup>[115]</sup>.

Rohprodukt mit EE extrahiert. Die organische Phase wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel entfernt.

#### **Allgemeine Arbeitsvorschrift IV: Synthese von *N*-Alkylglycinen**

1.0 Äquivalent *N*-Alkylglycinester wird mit 1.5 Äquivalente Natriumhydroxid verseift, dabei wird der *N*-Alkylglycinester in Wasser angeschlämmt und mit in Wasser gelöstem Natriumhydroxid versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 5 h zum Sieden erhitzt. Nach der Verseifung wird mit konz. Salzsäure bis zu einem leicht sauren pH-Wert angesäuert und das Rohprodukt mit EE extrahiert. Die organische Phase wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel entfernt.

#### **Allgemeine Arbeitsvorschrift V: Synthese von *N*-Nitroso-*N*-alkyl-glycinen bzw. *N*-Nitroso-*N*-arylglycinen**

Die erhaltenen Glycine (1.0 Äquivalent) werden bei 0 °C in  $n \cdot 36$  mL 13%-iger Salzsäure suspendiert. Die Suspension wird vorsichtig mit 1.5 Äquivalenten  $\text{NaNO}_2$  (gelöst in wenig Wasser) versetzt. Im Anschluss wird das Reaktionsgemisch 30 Min. bei 0 °C gerührt, dann mit 25 mL Diethylether versetzt. Nach 1.5 h Rühren bei 0 °C werden weitere 25 mL Diethylether hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird mit DCM extrahiert. Die organische Phase wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und im Anschluss das Lösungsmittel entfernt.

#### **Allgemeine Arbeitsvorschrift VI: Synthese von *N*-Alkyl-sydnonen bzw. *N*-Arylsydnonen**

Die erhaltenen Nitrosoderivate (1.0 Äquivalent) werden mit  $n \cdot 25$  mL Essigsäureanhydrid versetzt und 2 h bei 100 °C gerührt. Das auf RT abgekühlte Reaktionsgemisch wird auf ca. 400 mL Eiswasser gegeben und mit DCM extrahiert. Die organische Phase wird mit einer gesättigten  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung neutralisiert und im Anschluss über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird entfernt und das Rohprodukt in Ethanol umkristallisiert.

#### **Allgemeine Arbeitsvorschrift VII: Synthese sterisch anspruchsvoller *N*-Arylsydnone**

Die erhaltenen Nitrosoderivate (1.0 Äquivalent) werden mit  $n \cdot 20$  mL Trifluoressigsäureanhydrid versetzt und 1 h bei RT gerührt. Im Anschluss werden die Säure und das nicht umgesetzte Anhydrid bei RT im Hochvakuum abgetrennt. Das Rohprodukt wird sofort mit einer gesättigten  $\text{NaH}_2\text{CO}_3$ -Lösung neutralisiert, das Lösungsmittel erneut entfernt und im Anschluss aus Ethanol umkristallisiert.

**Allgemeine Arbeitsvorschrift VIII: Synthese von 4-Bromsydnonen<sup>xix</sup>**

Die erhaltenen Sydnone (1.0 Äquivalent) werden mit  $n \cdot 0.9$  g wasserfreiem und getrocknetem Natriumacetat und 3 mL Eisessig angeschlämmt. In 3 mL Eisessig wird 1 Äquivalent Brom gelöst und unter starkem Rühren vorsichtig zur Sydnnonlösung getropft. Das Reaktionsgemisch wird bei RT für 1 h gerührt und im Anschluss auf ca. 400 mL Eiswasser gegeben. Das Rohprodukt wird mit DCM extrahiert. Die organische Phase wird zuerst mit einer 10%-igen Natriumthiosulfatlösung und anschließend mit ca. 30 mL Sole gewaschen. Dann wird die organische Phase mit einer gesättigten  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung neutralisiert. Die organische Phase wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt aus Ethanol umkristallisiert.

**Allgemeine Arbeitsvorschrift VIII.I: Synthese von 4-Bromsydnonen<sup>xx</sup>**

Die erhaltenen Sydnone (1.0 Äquivalent) werden in  $n \cdot 1.2$  mL Eisessig gelöst und mit 1 Äquivalent NBS versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 2 h bei RT gerührt und anschließend mit Wasser versetzt. Das ausgefallende Produkt wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen und im Anschluss am Hochvakuum getrocknet.

**Allgemeine Arbeitsvorschrift IX: Synthese von 4-Iodsydnonen<sup>xxi</sup>**

Die erhaltenen Sydnone (1.0 Äquivalent) werden mit  $n \cdot 0.9$  g wasserfreiem und getrocknetem Natriumacetat in Eisessig angeschlämmt. 1.1 Äquivalente Iodchlorid werden in 3 mL Eisessig gelöst und unter starkem Rühren vorsichtig zur Sydnnonlösung getropft. Die Reaktionsmischung wird bei RT für 1 h gerührt. Im Anschluss wird das Gemisch auf ca. 400 mL Eiswasser gegeben und das Rohprodukt mit DCM extrahiert. Die organische Phase wird zuerst mit einer 10%-igen Natriumthiosulfatlösung und anschließend mit ca. 30 mL Sole gewaschen. Dann wird die organische Phase mit einer gesättigten  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung neutralisiert. Die organische Phase wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt aus Ethanol umkristallisiert.

---

<sup>xix</sup> Die Arbeitsvorschrift folgt der Veröffentlichung von KATO.<sup>[111]</sup>

<sup>xx</sup> Die Arbeitsvorschrift folgt der Veröffentlichung von PLOUGASTEL *et al.*<sup>[112]</sup>

<sup>xxi</sup> Die Arbeitsvorschrift folgt der Veröffentlichung von DUMITRAȘCU *et al.*<sup>[113]</sup>

**Allgemeine Arbeitsvorschrift IX.I: Synthese von 4-Iodsydnonen**

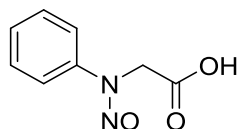
Die erhaltenen Sydnone (1.0 Äquivalent) werden in  $n \cdot 1.2$  mL Eisessig gelöst und mit 1.1 Äquivalenten NIS versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 30 Min. bei RT gerührt und anschließend mit Wasser versetzt. Das ausgefallene Produkt wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen und im Anschluss am Hochvakuum getrocknet.

**Allgemeine Arbeitsvorschrift X: Synthese von Lithiumsydnon-4-carboxylaten**

Die erhaltenen 4-Halogensydnone (1.0 Äquivalent) werden in *abs.* Diethylether suspendiert und auf  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Die Suspension wird bei  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  für 30 Min. gerührt und im Anschluss mit 1.2 Äquivalenten  $n\text{BuLi}$  (23% in Cyclohexan oder 15% in Hexan) sehr langsam versetzt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend für 30 Min. bei  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt und danach mit 10 g Trockeneis versetzt. Nach der Zugabe des Trockeneises wird das Kältebad entfernt und das überschüssige  $\text{CO}_2$  und der Diethylether mittels Stickstoffstrom aus dem Reaktionsgefäß entfernt. Das Rohprodukt wird anschließend in bidestilliertem Wasser aufgenommen und dreimal mit je 50 mL Toluol, 50 mL PE, 50 mL EE und 50 mL DCM extrahiert. Das Wasser wird entfernt und das Produkt am Hochvakuum getrocknet.

**Allgemeine Arbeitsvorschrift XI: Synthese von Sydnon-4-carbonsäuren**

Das erhaltenen Lithiumsydnon-4-carboxylat wird in bidestilliertem Wasser gelöst und auf  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Zu der Carboxylatlösung wird langsam eine wässrige 50%-ige  $\text{HBF}_4$ -Lösung getropft. Nachdem ein pH-Wert von ca. 3 erreicht ist, wird das Reaktionsgemisch 10 Min. bei RT gerührt. Anschließend wird das ausgefallene Produkt abgetrennt und aus Ethanol umkristallisiert.

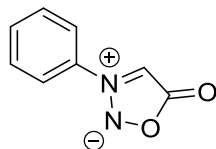
***N*-Nitroso-*N*-phenylglycin**

Es wurden 5.000 g (33.1 mmol) *N*-Phenylglycin und 3.430 g (49.7 mmol) Natriumnitrit nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift V umgesetzt. Anschließend wurde ein beiger Feststoff mit einer Ausbeute von 2.700 g (75%) isoliert.



**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 4.77 (s, 2 H), 7.41-7.45 (m, 1 H), 7.52-7.56 (m, 2 H), 7.60-7.63 (m, 2 H), 13.14 (br. s, 1 H) ppm.<sup>xxii</sup>

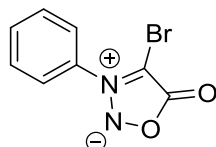
### ***N*-Phenylsydnon (1)**



Es wurden 2.700 g (13.1 mmol) *N*-Nitroso-*N*-phenylglycin nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift VI umgesetzt. Anschließend wurde ein beiger Feststoff mit einer Ausbeute von 1.860 g (85%) isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 6.99 (s, 1 H), 7.65-7.67 (m, 2 H), 7.71-7.68 (m, 1 H), 7.81-7.79 (m, 2 H) ppm.<sup>xxiii</sup>

### **4-Brom-*N*-phenylsydnon (5)**



Es wurden 2.500 g (15.4 mmol) *N*-Phenylsydnon nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift VIII mit 2.700 g (32.9 mmol) NaOAc, 2.460 g (0.79 mL, 15.4 mmol) Brom und 18 mL Eisessig versetzt. Anschließend wurde ein beiger Feststoff mit einer Ausbeute von 3.330 g (89%) isoliert.

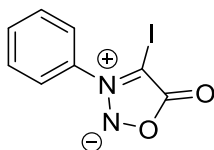
Auch wurden 2.500 g (15.4 mmol) *N*-Phenylsydnon nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift VIII.I mit 3.200 g (15.0 mmol) NBS und 37 mL Eisessig versetzt. Anschließend wurde ein beiger Feststoff mit einer Ausbeute von 2.990 g (80%) isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 7.71-7.74 (m, 2 H), 7.76-7.78 (m, 1 H), 7.82-7.83 (m, 2 H) ppm.<sup>xxiv</sup>

<sup>xxii</sup> Das Spektrum stimmt mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[185]</sup> überein.

<sup>xxiii</sup> Das Spektrum stimmt mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[168]</sup> überein.

<sup>xxiv</sup> Das Spektrum stimmt mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[168]</sup> überein.

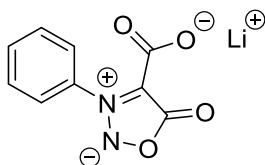
**4-Iod-*N*-phenylsydnon (6)**

Es wurden 1.000 g (6.2 mmol) *N*-Phenylsydnon nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift IX mit 1.800 g (22.0 mmol) NaOAc, 1.000 g (6.2 mmol) Iodchlorid und 13 mL Eisessig versetzt. Anschließend wurde ein beiger Feststoff mit einer Ausbeute von 1.010 g (57%) isoliert.

Auch wurden 1.000 g (6.2 mmol) *N*-Phenylsydnon nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift IX.I mit 1.200 g (5.3 mmol) NIS und 30 mL Eisessig versetzt. Anschließend wurde ein beiger Feststoff in einer Ausbeute von 0.990 g (56%) isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  = 7.79–7.82 (m, 2 H), 7.84–7.86 (m, 1 H), 7.87–7.89 (m, 2 H) ppm.<sup>xxv</sup>

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  = 57.5 (o, 1 C, <sup>1</sup>*J*<sub>CC</sub> = 88.8 Hz), 125.6 (+, 2 C), 129.9 (+, 2 C), 132.4 (+, 1 C), 135.2 (o, 1 C), 169.0 (o, 1 C, <sup>1</sup>*J*<sub>CC</sub> = 88.8 Hz) ppm.

**Lithium *N*-Phenylsydnon-4-carboxylat (14)**

Es wurden 0.100 g (0.4 mmol) 4-Brom-*N*-phenylsydnon nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift X in 5 mL Diethylether (*abs.*) suspendiert und mit 0.2 mL (0.12 g, 0.4 mmol) *n*BuLi (23% in Cyclohexan) versetzt. Anschließend wurde ein beiger Feststoff mit einer Ausbeute von 0.910 g (> 99%) isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 7.59–7.66 (m, 4 H), 7.69–7.73 (m, 1 H) ppm.<sup>xxvi</sup>

<sup>xxv</sup> Die Spektren stimmen mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[113]</sup> überein.

<sup>xxvi</sup> Die Spektren stimmen mit den entsprechenden Literaturstellen<sup>[114,168]</sup> überein.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (100 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  = 105.0 (o, 1 C), 124.9 (+, 2 C), 129.5 (+, 2 C), 132.3 (+, 1 C), 134.8 (o, 1 C), 162.0 (o, 1 C), 169.2 (o, 1 C) ppm.

**IR** (KBr, 20 °C):  $\nu$  = 531, 729, 795, 852, 890, 1053, 1253, 1340, 1394, 1458, 1604, 1744, 2361, 2925, 3422, 3574  $\text{cm}^{-1}$ .

**IR** (KBr, 50 °C):  $\nu$  = 556, 369, 728, 795, 852, 889, 1053, 1191, 1243, 1339, 1395, 1458, 1604, 1743, 2348, 2390, 2862, 2926, 3134, 3375, 3575  $\text{cm}^{-1}$ .

**IR** (KBr, 100 °C):  $\nu$  = 528, 556, 728, 794, 852, 889, 1053, 1191, 1242, 1338, 1391, 1456, 1604, 1742, 2348, 2391, 2862, 2926, 3134, 3575  $\text{cm}^{-1}$ .

**IR** (KBr, 150 °C):  $\nu$  = 522, 557, 687, 728, 760, 795, 850, 891, 1053, 1190, 1241, 1341, 1388, 1440, 1605, 1647, 1735, 2348, 2390, 2863, 2926, 3568  $\text{cm}^{-1}$ .

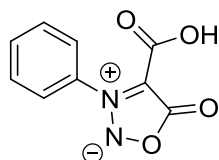
**Raman** (20 °C):  $\nu$  = 67, 280, 414, 565, 645, 662, 722, 818, 847, 918, 1002, 1025, 1073, 1125, 1173, 1239, 1223, 1245, 1391, 1433, 1495, 1588, 1672, 1725, 1798, 1812, 2031, 2044, 2165  $\text{cm}^{-1}$ .

**Raman** (50 °C):  $\nu$  = 67, 280, 412, 480, 558, 646, 135, 820, 918, 1003, 1026, 1126, 1172, 1238, 1344, 1391, 1433, 1588, 1671, 1795  $\text{cm}^{-1}$ .

**Raman** (100 °C):  $\nu$  = 67, 280, 416, 662, 818, 918, 1002, 1026, 1073, 1173, 1239, 1322, 1344, 1390, 1431, 1496, 1588, 1668, 1682, 1793, 3262  $\text{cm}^{-1}$ .

**Raman** (150 °C):  $\nu$  = 67, 280, 409, 565, 645, 737, 814, 825, 916, 1001, 1022, 1136, 1219, 1235, 1342, 1387, 1428, 1454, 1463, 1674, 1685  $\text{cm}^{-1}$ .

### ***N*-Phenylsydnon-4-carbonsäure (125)**

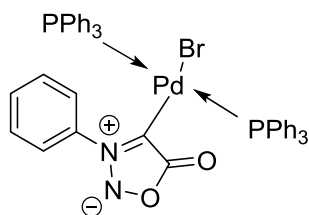


0.440 g (2.0 mmol) des Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylates (**14**) wurden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XI umgesetzt. Anschließend wurde ein beiger Feststoff mit einer Ausbeute von 0.220 g (55%) erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = 7.62\text{--}7.66$  (m, 2 H),  $7.69\text{--}7.73$  (m, 1 H),  $7.76\text{--}7.78$  (m, 2 H) ppm.<sup>xxvii</sup>

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = 100.6$  (o, 1 C),  $125.7$  (+, 2 C),  $129.2$  (+, 2 C),  $132.0$  (+, 1 C),  $135.3$  (o, 1 C),  $157.7$  (o, 1 C),  $164.5$  (o, 1 C) ppm.

***cis-/trans*-Brom(*N*-phenylsydnon-4-yl)bis(triphenylphosphin)palladium(II) (19)**<sup>xxviii</sup>



Unter Inertbedingungen wurden 0.200 g (0.82 mmol) 4-Brom-*N*-phenylsydnon in 10 mL THF (*abs.*) gelöst und mit 0.958 g (0.82 mmol)  $\text{Pd(PPh}_3)_4$  versetzt. Das Gemisch wurde für 45 Min. bei RT gerührt. Das ausgefallene Produkt wurde schnell abfiltriert, sehr gründlich mit kalten THF gewaschen und im Anschluss für min. 6 h am Hochvakuum getrocknet. Anschließend konnte ein hellgelbes Produkt mit einer Ausbeute von 0.490 g (68%) isoliert werden.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.14\text{--}7.18$  (m, 1 H),  $7.24\text{--}7.53$  (m, 31 H),  $7.69\text{--}7.72$  (m, 1 H),  $7.82\text{--}7.83$  (m, 2 H) ppm.<sup>xxix</sup>

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 113.4$  (o, t,  $J_{\text{C,C}} = 9.2$  Hz, 1 C),  $122.6$  (+, 2 C),  $128.3$  (+, t,  $J_{\text{C,C}} = 5.2$  Hz, 2 C),  $128.8$  (+, 1 C),  $130.26$  (o, t,  $J_{\text{C,C}} = 24.6$  Hz, 1 C),  $130.31$  (+, 1 C),  $130.6$  (+, 2 C),  $134.5$  (+, t,  $J_{\text{C,C}} = 6.4$  Hz, 2 C),  $137.5$  (o, 1 C),  $171.9$  (o, 1 C) ppm.

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (243 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 21.3$  (s, *trans*),  $21.9$  (d,  $J_{\text{H,H}} = 36.8$  Hz, *cis*) ppm.<sup>xxx</sup>

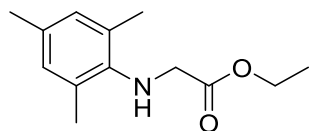
<sup>xxvii</sup> Die Spektren stimmen mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[168]</sup> überein.

<sup>xxviii</sup> Die Arbeitsvorschrift folgt der Veröffentlichung von KALININ *et al.*<sup>[114]</sup>

<sup>xxix</sup> Die Spektren stimmen mit den entsprechenden Literaturstellen<sup>[114,168]</sup> überein.

<sup>xxx</sup> Die  $^2J_{\text{PMP}}$ -Kopplungskonstanten überspannen den Bereich von mehreren tausend Hertz. Sie sind daher nur eingeschränkt zur Strukturaufklärung geeignet<sup>[186]</sup>, können jedoch zur Unterscheidung zwischen *cis*- und *trans*-Komplexen verwendet werden. Die Bestimmung des *cis*-/*trans*-Verhältnisses wurde daher über das  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum vorgenommen. In diesem Fall liegt ein *cis*-/*trans*-Verhältnis von 6.5 : 93.5 vor.

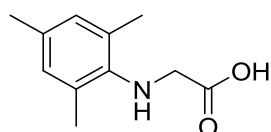
### *N*-Mesitylglycinester



Die Synthese wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift I durchgeführt, dabei wurden 6.700 g (50.0 mmol) 2,4,6-Trimethylanilin und 4.900 g (59.7 mmol) NaOAc • 3 H<sub>2</sub>O in 10 mL Ethanol gelöst. Im Anschluss wurden 8.300 g (5.6 mL, 50.0 mmol)  $\alpha$ -Bromessigsäureethylester unter starkem Rühren vorsichtig in die Lösung gegeben. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit PE:EE (10:1) aufgereinigt. Anschließend wurde ein gelblicher Feststoff mit einer Ausbeute von 6.700 g (60%) isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.16 (t,  $J_{H,H}$  = 7.1 Hz, 3 H), 2.13 (s, 3 H), 2.19 (s, 6 H), 3.73 (d,  $J_{H,H}$  = 6.8 Hz, 2 H), 4.07 (q,  $J_{H,H}$  = 7.1 Hz, 2 H), 4.13 (t,  $J_{H,H}$  = 6.8 Hz, 1 H), 6.72 (s, 2 H) ppm.<sup>xxxI</sup>

### *N*-Mesitylglycin:

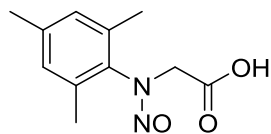


Die Synthese wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift III durchgeführt, dabei wurden 6.600 g (30.0 mmol) des *N*-Mesitylglycinesters mit 20 mL 10%-iger Natronlauge versetzt. Anschließend wurde ein gelblicher Feststoff mit einer Ausbeute von 3.400 g (60%) isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 2.13 (s, 3 H), 2.19 (s, 6 H), 3.65 (s, 2 H), 6.72 (s, 2 H), 8.53 (s, 2 H, OH + NH) ppm.<sup>xxxII</sup>

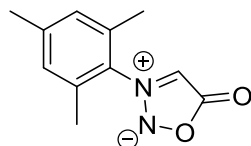
<sup>xxxI</sup> Das Spektrum stimmt mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[187]</sup> überein.

<sup>xxxII</sup> Das Spektrum stimmt mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[187]</sup> überein.

***N*-Nitroso-*N*-mesitylglycin**

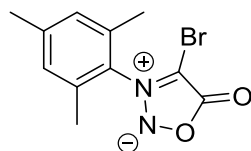
Es wurden 3.500 g (17.7 mmol) *N*-Mesitylglycin und 1.830 g (26.5 mmol) NaNO<sub>2</sub> nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift V umgesetzt. Anschließend wurde ein beiger Feststoff mit einer Ausbeute von 3.590 g (90%) isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 2.16 (s, 6 H), 2.30 (s, 3 H), 4.40 (s, 2 H), 7.05 (s, 2 H), 12.94 (br. s, 1 H) ppm.<sup>xxxiii</sup>

***N*-Mesitylsydnon**

Es wurden 3.500 g (15.4 mmol) *N*-Nitroso-*N*-mesitylglycin nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift VI umgesetzt. Anschließend wurde ein beiger Feststoff mit einer Ausbeute von 2.510 g (81%) isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 2.15 (s, 6 H), 2.35 (s, 3 H), 6.65 (s, 1 H), 7.12-7.13 (m, 2 H) ppm.<sup>xxxiv</sup>

**4-Brom-*N*-mesitylsydnon (7)**

Es wurden 1.000 g (4.9 mmol) *N*-Mesitylsydnon nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift VIII mit 0.400 g (4.9 mmol) Natriumacetat, 0.780 g (0.25 mL, 4.9 mmol) Brom und 6 mL Eisessig

<sup>xxxiii</sup> Das Spektrum stimmt mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[187]</sup> überein.

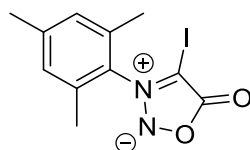
<sup>xxxiv</sup> Das Spektrum stimmt mit den entsprechenden Literaturstellen<sup>[168,187]</sup> überein.

versetzt. Anschließend wurde ein beiger Feststoff mit einer Ausbeute von 1.310 g (95%) isoliert.

Es wurden 1.000 g (4.9 mmol) *N*-Mesitylsydnon nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift VIII.I mit 1.280 g (4.9 mmol) NBS und 37 mL Eisessig versetzt. Anschließend wurde ein beiger Feststoff mit einer Ausbeute von 1.200 g (87%) isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 2.12 (s, 6 H), 2.40 (s, 3 H), 7.80 (s, 2 H) ppm.<sup>xxxv</sup>

#### 4-Iod-*N*-mesitylsydnon (8)



Es wurden 0.500 g (3.1 mmol) des *N*-Mesitylsydnons nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift IX mit 0.900 g (11.0 mmol) NaOAc, 0.500 g (3.1 mmol) Iodchlorid und 6 mL Eisessig zur Reaktion gebracht. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit PE:EE (6:1) aufgereinigt. Anschließend wurde ein brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 0.450 g (50%) isoliert.

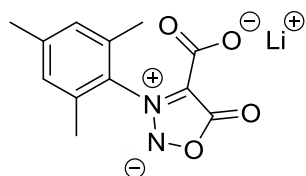
Auch wurden 1.000 g (4.9 mmol) *N*-Mesitylsydnon nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift IX.I mit 1.280 g (4.9 mmol) NIS und 37 mL Eisessig versetzt. Anschließend wurde ein beiger Feststoff mit einer Ausbeute von 0.780 g (87%) isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 2.03 (s, 6 H), 2.36 (s, 3 H), 7.21 (s, 2 H) ppm.<sup>xxxvi</sup>

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 16.3 (+, 2 C), 20.7 (+, 1 C), 58.3 (o, 1 C), 129.5 (+, 2 C), 131.2 (o, 1 C), 133.7 (o, 2 C), 142.1 (o, 1 C), 168.9 (o, 1 C) ppm.

<sup>xxxv</sup> Das Spektrum stimmt mit den entsprechenden Literaturstellen<sup>[168,187]</sup> überein.

<sup>xxxvi</sup> Die Spektren stimmen mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[168]</sup> überein.

**Lithium-*N*-mesitylsydnon-4-carboxylat (15)**

Es wurden 0.200 g (0.4 mmol) 4-Brom-*N*-mesitylsydnon nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift X in 15 mL Diethylether (*abs.*) suspendiert und mit 0.3 mL (0.2 g, 0.06 mmol) *n*BuLi (23% in Cyclohexan) versetzt. Anschließend wurde ein beiger Feststoff mit einer Ausbeute von 0.180 g (97%) isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  = 2.00 (s, 6 H), 2.32 (s, 3 H), 7.06 (s, 2 H) ppm.<sup>xxxvii</sup>

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  = 16.4 (+, 2 C), 20.7 (+, 1 C), 107.4 (o, 1 C), 128.7 (+, 2 C), 132.6 (o, 1 C), 133.2 (o, 2 C), 140.2 (o, 1 C), 157.0 (o, 1 C), 168.5 (o, 1 C) ppm.

**IR** (KBr, 20 °C):  $\nu$  = 646, 673, 692, 719, 767, 778, 798, 820, 920, 1001, 1025, 1073, 1111, 1187, 1241, 1322, 1347, 1391, 1433, 1474, 1560, 1580, 1635, 1727, 2353, 2873, 2957, 3065, 3444 cm<sup>-1</sup>.

**IR** (KBr, 50 °C):  $\nu$  = 608, 647, 673, 692, 719, 767, 778, 789, 820, 849, 919, 1002, 1026, 1073, 1109, 1170, 1186, 1240, 1322, 1347, 1391, 1431, 1474, 1492, 1560, 1580, 1635, 1727, 1820, 2154, 2342, 2359, 2958, 3041 cm<sup>-1</sup>.

**IR** (KBr, 100 °C):  $\nu$  = 646, 671, 692, 771, 797, 819, 916, 1003, 1026, 1070, 1110, 1184, 1238, 1320, 1345, 1389, 1427, 1471, 1581, 1630, 1728, 1818, 2150, 2338, 2361, 2960, 3051 cm<sup>-1</sup>.

**IR** (KBr, 150 °C):  $\nu$  = 532, 644, 672, 691, 720, 766, 777, 797, 819, 917, 1026, 1070, 1157, 1186, 1239, 1320, 1345, 1389, 1430, 1473, 1578, 1633, 1726, 2341, 2360, 2874, 2961, 3064, 3446 cm<sup>-1</sup>.

**Raman** (20 °C):  $\nu$  = 86, 167, 205, 232, 270, 339, 393, 479, 500, 580, 892, 1054, 1147, 1310, 1341, 1389, 1458, 1608, 1740, 2922, 2978, 3026 cm<sup>-1</sup>.

<sup>xxxvii</sup> Die Spektren stimmen mit den entsprechenden Literaturstellen<sup>[114,168]</sup> überein.

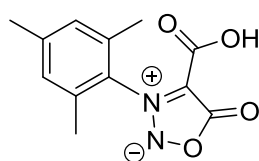


**Raman** (50 °C):  $\nu = 86, 167, 205, 232, 478, 499, 547, 579, 642, 729, 794, 815, 982, 951, 1054, 1147, 1193, 1245, 1308, 1341, 1389, 1457, 1484, 1607, 1739, 2864, 2924, 2032 \text{ cm}^{-1}$ .

**Raman** (100 °C):  $\nu = 86, 205, 232, 478, 499, 547, 641, 728, 794, 818, 891, 925, 993, 1054, 1145, 1191, 1244, 1307, 1339, 1386, 1454, 1606, 1659, 1671, 1683, 1738, 2926, 3031 \text{ cm}^{-1}$ .

**Raman** (150 °C):  $\nu = 86, 205, 403, 478, 499, 549, 574, 641, 818, 916, 946, 1010, 1064, 1122, 1240, 1339, 1444, 1569, 1666, 1675, 1799, 1906, 2393, 2515, 2525, 2973, 2896 \text{ cm}^{-1}$ .

### ***N*-Mesityl-4-carbonsäure (126)**

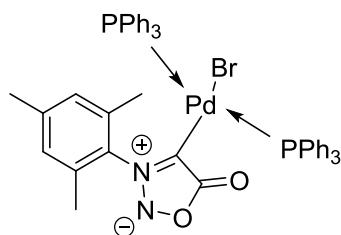


Es wurden 0.080 g (0.3 mmol) des Lithium-*N*-mesitylsydnon-4-carboxylats (**15**) nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XI umgesetzt. Anschließend wurde ein beiger Feststoff mit einer Ausbeute von 0.075 g (98%) isoliert.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{MeOD}, d_4$ ):  $\delta = 2.10$  (s, 6 H), 2.38 (s, 3 H), 7.11 (m, 2 H) ppm.<sup>xxxviii</sup>

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{MeOD}, d_4$ ):  $\delta = 16.7$  (+, 2 C), 21.2 (+, 1 C), 101.8 (o, 1 C), 130.3 (+, 2 C), 133.3 (o, 1 C), 134.8 (o, 2 C), 143.4 (o, 1 C), 159.0 (o, 1 C), 166.9 (o, 1 C) ppm.

### ***cis*-/*trans*-Brom-(*N*-mesitylsydnon-4-yl)-bis-(triphenylphosphin)palladium(II) (20)**



Unter Inertbedingungen wurden 0.050 g (0.18 mmol) 4-Brom-*N*-phenylsydnon in 10 mL THF (*abs.*) gelöst und mit 0.241 g (0.20 mmol)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  versetzt. Das Gemisch wurde für 45 Min. bei RT gerührt. Das ausgefallene Produkt wurde schnell abfiltriert, sehr gründlich mit kaltem

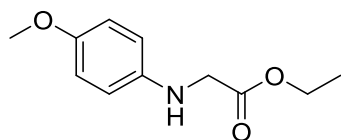
<sup>xxxviii</sup> Die Spektren stimmen mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[168]</sup> überein.

THF gewaschen und im Anschluss für min. 6 h am Hochvakuum getrocknet. Anschließend wurde ein hellgelbes Produkt mit einer Ausbeute von 0.150 g (94%) isoliert werden.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.76 (s, 6 H), 2.46 (s, 3 H), 6.92 (s, 2 H), 7.27–7.29 (m, 12 H), 7.37–7.39 (m, 6 H), 7.45–7.48 (m, 12 H) ppm.<sup>xxxix</sup>

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 19.7 (+, 2 C), 21.3 (+, 1 C), 113.4 (o, t,  $J_{\text{C,C}} = 7.7$  Hz, 1 C), 128.3 (+, t,  $J_{\text{C,C}} = 5.3$  Hz, 12 C), 130.0 (+, 2 C), 130.5 (+, 6 C), 131.2 (o, t,  $J_{\text{C,C}} = 24.0$  Hz, 6 C), 134.8 (+, t,  $J_{\text{C,C}} = 6.2$  Hz, 12 C), 134.9 (o, 1 C), 135.6 (o, 2 C), 140.1 (o, 1 C), 173.6 (o, t,  $J_{\text{C,C}} = 4.3$  Hz, 1 C) ppm.

### *N*-(4'-Anisyl)glycinethylester



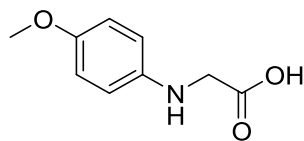
Es wurden 20.000 g (162.4 mmol) 4-Anisidin in 40 mL Ethanol nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift I mit 32.550 g (21.7 mL, 194.6 mmol)  $\alpha$ -Bromessigsäureethylester umgesetzt. Es wurde ein beiger Feststoff mit einer Ausbeute von 16.700 g (49%) isoliert.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.28 (t,  $J_{\text{H,H}} = 7.1$  Hz, 3 H), 3.74 (s, 3 H), 3.85 (s, 2 H), 4.04 (br. s, 1 H), 4.23 (q,  $J_{\text{H,H}} = 7.1$  Hz, 2 H), 6.56–6.60 (m, 2 H), 7.77–7.81 (m, 2 H) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.2 (+, 1 C), 46.9 (-, 1 C), 55.8 (+, 1 C), 61.2 (-, 1 C), 114.4 (+, 2 C), 114.9 (+, 2 C), 141.3 (o, 1 C), 152.7 (o, 1 C), 171.4 (o, 1 C) ppm.<sup>xl</sup>

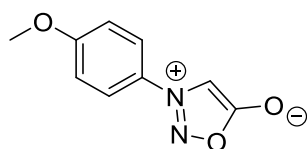
<sup>xxxix</sup> Die Spektren stimmen mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[168]</sup> überein.

<sup>xl</sup> Die Spektren stimmen mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[188]</sup> überein.

***N*-(4'-Anisyl)glycin**

Es wurden 4.740 g (23.0 mmol) *N*-(4'-Anisyl)glycinethylester in 45 mL Ethanol nach der allgemeiner Arbeitsvorschrift III mit 1.630 g (68.1 mmol) LiOH umgesetzt. Anschließend wurde ein rotbrauner Feststoff mit einer Ausbeute von 3.600 g (87%) isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 3.64 (s, 3 H), 3.73 (s, 2 H), 6.50-6.52 (m, 2 H), 6.70-6.72 (m, 2 H), 8.94 (br. s, 1 H) ppm.<sup>xli</sup>

***N*-(4'-Anisyl)sydnnon**

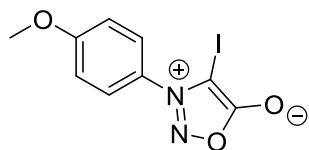
Es wurden 3.600 g (19.4 mmol) *N*-(4'-Anisyl)glycin nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift V, in 36 mL Salzsäure (13%) suspendiert und mit 2.000 g (29.0 mmol) NaNO<sub>2</sub>, das in wenig Wasser gelöst ist, versetzt. Das nicht aufgearbeitete *N*-Nitroso-*N*-(4'-anisyl)glycin wurde mit 40 mL Essigsäureanhydrid bei 100 °C für 4 h gerührt. Anschließend wurde ein rotbrauner Feststoff mit einer Ausbeute von 2.100 g (64%) isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 3.83 (s, 3 H), 7.15–7.15 (m, 2 H), 7.62 (s, 1 H), 7.81–7.82 (m, 2 H) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 55.9 (+, 1 C), 94.3 (+, 1 C), 115.1 (+, 2 C), 122.9 (+, 2 C), 127.5 (o, 1 C), 162.0 (o, 1 C), 168.6 (o, 1 C) ppm.<sup>xlii</sup>

<sup>xli</sup> Das Spektrum stimmt mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[112]</sup> überein.

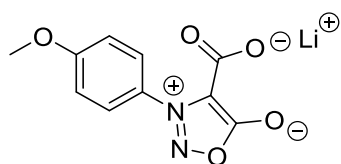
<sup>xlii</sup> Die Spektren stimmen mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[23]</sup> überein.

**4-Iod-*N*-(4'-anisyl)sydnnon (11)**

Es wurden 1.000 g (5.18 mmol) des *N*-(4'-Anisyl)sydnnon nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift IX.I mit 1.390 g (6.16 mmol) NIS und 6 mL Essigsäure umgesetzt. Anschließend wurde ein rotbrauner Feststoff mit einer Ausbeute von 1.120 g (68%) isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.93 (s, 3 H), 7.09–7.13 (m, 2 H), 7.50–7.54 (m, 2 H) ppm.<sup>xliii</sup>

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 50.8 (o, 1 C), 56.0 (+, 1 C), 115.2 (+, 2 C), 126.6 (+, 2 C), 127.9 (o, 1 C), 162.6 (o, 1 C), 168.9 (o, 1 C) ppm.

**Lithium *N*-(4'-Anisyl)sydnnon-4-carboxylat (18)**

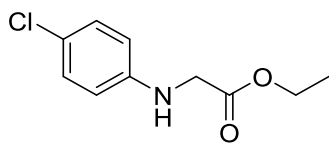
Es wurden 0.410 g (1.3 mmol) 4-Iod-*N*-(4'-anisyl)sydnnon nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift X in 10 mL Diethylether (*abs.*) mit 0.81 mL (0.550 g, 1.3 mmol) *n*BuLi (15% in Hexan) umgesetzt. Anschließend wurde ein beiger Feststoff mit einer Ausbeute von 0.200 g (69%) isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, D<sub>2</sub>O): δ = 3.90 (s, 3 H), 7.13–7.17 (m, 2 H), 7.53–7.55 (m, 2 H) ppm.<sup>xliv</sup>

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, D<sub>2</sub>O): δ = 55.9 (+, 1 C), 105.6 (o, 1 C), 114.6 (+, 2 C), 126.4 (+, 2 C), 127.7 (o, 1 C), 161.7 (o, 1 C), 162.2 (o, 1 C), 169.2 (o, 1 C) ppm.

<sup>xliii</sup> Die Spektren stimmen mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[113]</sup> überein.

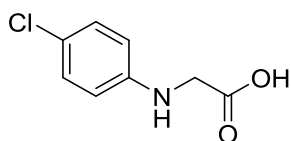
<sup>xliv</sup> Die Spektren stimmen mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[168]</sup> überein.

***N*-(4'-Chlorphenyl)glycinethylester**

Es wurden 10.000 g (78.4 mmol) 4-Chloranilin in 20 mL Ethanol nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift I mit 15.710 g (10.5 mL, 94.1 mmol)  $\alpha$ -Bromessigsäureethylester umgesetzt. Anschließend wurde ein beiger Feststoff mit einer Ausbeute von 14.020 g (84%) isoliert.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 1.19 (t,  $J_{\text{H,H}}$  = 7.1 Hz, 3 H), 3.88 (d,  $J_{\text{H,H}}$  = 6.4 Hz, 2 H), 4.11 (q,  $J_{\text{H,H}}$  = 7.1 Hz, 2 H), 6.19 (t,  $J_{\text{H,H}}$  = 6.4 Hz, 1 H), 6.53–6.57 (m, 2 H), 7.07–7.10 (m, 2 H) ppm.<sup>xliv</sup>

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 14.1 (+, 1 C), 44.6 (-, 1 C), 60.3 (-, 1 C), 113.5 (+, 2 C), 119.6 (o, 1 C), 128.5 (+, 2 C), 147.1 (o, 1 C), 171.0 (o, 1 C) ppm.

***N*-(4'-Chlorphenyl)glycin**

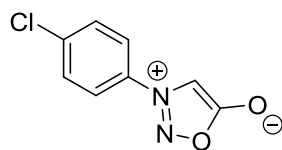
Es wurden 4.740 g (22.2 mmol) *N*-(4'-Chlorphenyl)glycinethylester in 45 mL Ethanol nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift III mit 1.590 g (66.4 mmol) LiOH umgesetzt. Anschließend wurde ein beiger Feststoff mit einer Ausbeute von 4.090 g (99%) isoliert.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 4.76 (s, 2 H), 7.57–7.62 (m, 2 H), 7.70–7.77 (m, 2 H) ppm.<sup>xlvi</sup>

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 46.6 (-, 1 C), 120.1 (o, 1 C), 121.7 (+, 2 C), 132.3 (+, 2 C), 140.5 (o, 1 C), 167.1 (o, 1 C) ppm.

<sup>xliv</sup> Die Spektren stimmen mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[189]</sup> überein.

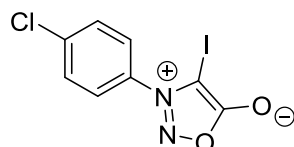
<sup>xlvi</sup> Die Spektren stimmen mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[189]</sup> überein.

***N*-(4'-Chlorphenyl)sydnon**

Es wurden 4.090 g (22.1 mmol) *N*-(4'-Chlorphenyl)glycin nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift V in 36 mL Salzsäure (13%) suspendiert und mit 2.400 g (34.8 mmol) NaNO<sub>2</sub>, das in wenig Wasser gelöst ist, versetzt. Das nicht aufgearbeitete *N*-Nitroso-*N*-(4'-chlorphenyl)glycin wurde mit 30 mL Acetanhydrid nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift VI umgesetzt. Anschließend wurde ein rotbrauner Feststoff mit einer Ausbeute von 1.120 g (36%) isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, MeCN, d<sub>3</sub>): δ = 7.00 (s, 1 H), 7.65–7.68 (m, 2 H), 7.77–7.79 (m, 2 H) ppm.<sup>xlvi</sup>

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, MeCN, d<sub>3</sub>): δ = 95.7 (+, 1 C), 124.3 (+, 2 C), 131.3 (+, 2 C), 134.6 (o, 1 C), 138.8 (o, 1 C), 169.7 (o, 1 C) ppm.

**4-Iod-*N*-(4'-chlorphenyl)sydnon (10)**

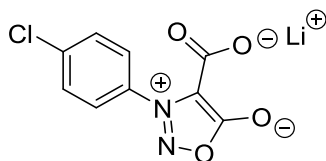
Es wurden 0.300 g (1.2 mmol) *N*-(4'-Chlorphenyl)sydnon mit 0.370 g (1.6 mmol) NIS in 6 mL Eisessig umgesetzt (allgemeine Arbeitsvorschrift IX.I). Anschließend wurde ein brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 0.390 g (79%) isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.56–7.59 (m, 2 H), 7.63–7.67 (m, 2 H) ppm.<sup>xlvi</sup>

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 50.8 (o, 1 C), 126.5 (+, 2 C), 130.5 (+, 2 C), 133.6 (o, 1 C), 139.2 (o, 1 C), 168.7 (o, 1 C) ppm.

<sup>xlvi</sup> Die Spektren stimmen mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[23]</sup> überein.

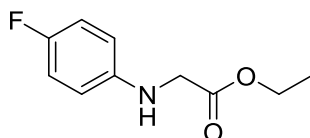
<sup>xlvi</sup> Die Spektren stimmen mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[190]</sup> überein.

**Lithium-*N*-(4'-chlorphenyl)sydnon-4-carboxylat (17)**

Es wurden 0.430 g (2.2 mmol) 4-Iod-*N*-(4'-chlorphenyl)sydnon nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift X in 10 mL Diethylether (*abs.*) mit 1.4 mL (0.920 g, 2.2 mmol) *n*BuLi (15% in Hexan) umgesetzt. Anschließend wurde ein beiger Feststoff mit einer Ausbeute von 0.500 g (73%) isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 7.64–7.72 (m, 4 H) ppm.<sup>xlix</sup>

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 106.0 (o, 1 C), 126.7 (+, 2 C), 129.7 (+, 2 C), 132.0 (o, 1 C), 137.3 (o, 1 C), 161.4 (o, 1 C), 168.8 (o, 1 C) ppm.

***N*-(4'-Fluorphenyl)glycinethylester**

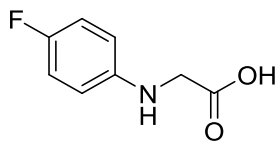
Es wurden 10.000 g (8.6 mL, 90.0 mmol) 4-Fluoranilin, 18.000 g (12.0 mL, 108.0 mmol) α-Bromessigsäureethylester, 14.700 g (108.0 mmol) NaOAc • 3 H<sub>2</sub>O und 20 mL Ethanol nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift I umgesetzt. Anschließend wurde ein rotbrauner Feststoff mit einer Ausbeute von 9.900 g (56%) isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 1.18 (t, *J*<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 3 H), 3.85 (d, *J*<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 2 H), 4.10 (q, *J*<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 2 H), 5.90 (t, *J*<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 1 H), 6.51–6.56 (m, 2 H), 6.88–6.94 (m, 2 H) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 14.2 (+, 1 C), 45.2 (-, 1 C), 60.3 (-, 1 C), 113.0 (+, d, *J*<sub>C,F</sub> = 7.4 Hz, 2 C), 115.3 (+, d, *J*<sub>C,F</sub> = 22.0 Hz, 2 C), 144.8 (o, 1 C), 154.6 (+, d, *J*<sub>C,F</sub> = 231.3 Hz, 1 C), 171.3 (o, 1 C) ppm.<sup>1</sup>

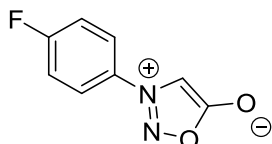
<sup>xlix</sup> Die Spektren stimmen mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[168]</sup> überein.

<sup>1</sup> Die Spektren stimmen mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[191]</sup> überein.

***N*-(4'-Fluorphenyl)-glycin**

Es wurden 10.800 g (54.8 mmol) *N*-(4'-Fluorphenyl)glycinethylester nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift III mit 3.930 g (164.1 mmol) LiOH in 50 mL Ethanol umgesetzt. Anschließend wurde ein rotbrauner Feststoff mit einer Ausbeute von 6.800 g (74%) isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, MeCN, d<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.87 (s, 2 H), 6.58–6.62 (m, 2 H), 6.90–6.96 (m, 2 H) ppm.<sup>li</sup>

***N*-(4'-Fluorphenyl)-sydnon**

Es wurden 4.000 g (22.0 mmol) *N*-(4'-Fluorphenyl)glycin nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift V in 36 mL Salzsäure (13%) suspendiert und mit 2.400 g (34.8 mmol) NaNO<sub>2</sub>, das in wenig Wasser gelöst ist, versetzt. Das nicht aufgearbeitete *N*-Nitroso-*N*-(4'-fluorphenyl)-glycin wurde mit 20 mL Acetanhydrid nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift VI umgesetzt. Anschließend wurde ein rotbrauner Feststoff mit einer Ausbeute 2.390 g (38%) isoliert.

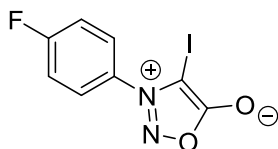
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, MeCN, d<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.97 (s, 1 H), 7.38–7.42 (m, 2 H), 7.82–7.84 (m, 2 H) ppm.<sup>lii</sup>

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, MeCN, d<sub>3</sub>):  $\delta$  = 95.9 (+, 1 C), 118.0 (+, d,  $J_{C,F}$  = 24.1 Hz, 2 C), 125.2 (+, d,  $J_{C,F}$  = 9.1 Hz, 2 C), 132.3 (o, 1 C), 165.4 (o, d,  $J_{C,F}$  = 251.2 Hz, 1 C), 169.7 (o, 1 C) ppm.

<sup>li</sup> Das Spektrum stimmt mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[192]</sup> überein.

<sup>lii</sup> Die Spektren stimmen mit der Literaturstelle<sup>[168]</sup> überein.

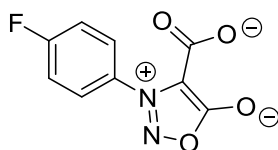


**4-Iod-*N*-(4'-fluorphenyl)sydnnon (9)**

Es wurden 0.300 g (1.7 mmol) *N*-(4'-Fluorphenyl)sydnnon mit 0.370 g (1.6 mmol) NIS in 6 mL (105 mmol) Eisessig umgesetzt. Anschließend wurde ein brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 0.490 g (99%) isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.33–7.39 (m, 2 H), 7.61–7.66 (m, 2 H) ppm.<sup>liii</sup>

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 50.9 (o, 1 C), 117.4 (+, d,  $J_{C,F}$  = 23.4 Hz, 2 C), 127.5 (+, d,  $J_{C,F}$  = 9.4 Hz, 2 C), 131.1 (o, 1 C), 164.6 (o, d,  $J_{C,F}$  = 255.5 Hz, 1 C), 168.6 (o, 1 C) ppm.

**Lithium *N*-(4'-fluorphenyl)sydnnon-4-carboxylat (16)**

Es wurden 0.500 g (1.6 mmol) 4-Iod-*N*-(4'-fluorphenyl)sydnnon nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift X in 15 mL Diethylether (*abs.*) mit 1.0 mL (0.700 g, 1.03 mmol) *n*BuLi (15% in Hexan) umgesetzt. Anschließend wurde ein beiger Feststoff mit einer Ausbeute von 0.200 g (53%) isoliert.

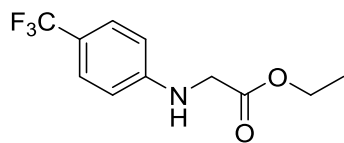
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, D<sub>2</sub>O): δ = 7.33–7.38 (m, 2 H), 7.62–7.67 (m, 2 H) ppm.<sup>liv</sup>

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, D<sub>2</sub>O): δ = 105.8 (o, 1 C), 116.5 (+, d,  $J_{C,F}$  = 23.9 Hz, 2 C), 127.3 (+, d,  $J_{C,F}$  = 9.7 Hz, 2 C), 130.9 (o, 1 C), 161.9 (o, 1 C), 164.3 (o, d,  $J_{C,F}$  = 250.6 Hz, 1 C), 169.1 (o, 1 C) ppm.

**HRMS** (APCI, 70 eV, pos):  $m/z$  = gef. 223.0631 (ber. 223.0628 für [C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>F]<sup>+</sup>).

<sup>liii</sup> Die Spektren stimmen mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[168]</sup> überein.

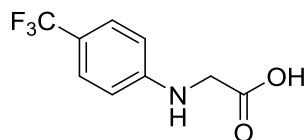
<sup>liv</sup> Die Spektren stimmen mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[168]</sup> überein, es wurde bisher jedoch noch kein Massenspektrum publiziert.

***N*-(4'-Trifluormethylphenyl)glycinethylester**

Es wurden 10.000 g (62.0 mmol) 4-Trifluormethylanilin, 12.000 g (8.1 mL, 78.6 mmol)  $\alpha$ -Bromessigsäureethylester, 14.700 g (108.0 mmol) NaOAc  $\cdot$  3 H<sub>2</sub>O und 20 mL Ethanol nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift I umgesetzt. Anschließend wurde ein rotbrauner Feststoff mit einer Ausbeute von 4.190 g (28%) isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.31 (t,  $J_{H,H}$  = 7.2 Hz, 3 H), 3.92 (s, 2 H), 4.26 (q,  $J_{H,H}$  = 7.2 Hz, 2 H), 4.61 (br. s, 1 H), 6.59–6.62 (m, 2 H), 7.41–7.43 (m, 2 H) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.3 (+, 1 C), 45.3 (-, 1 C), 61.8 (-, 1 C), 112.2 (+, 2 C), 119.8 (o, q,  $J_{C,F}$  = 32.6 Hz, 1 C), 125.0 (o, q,  $J_{C,F}$  = 270.4 Hz, 1 C), 126.8 (+, 2 C), 149.5 (o, d,  $J_{C,F}$  = 3.7 Hz, 1 C), 170.6 (o, 1 C) ppm.<sup>lv</sup>

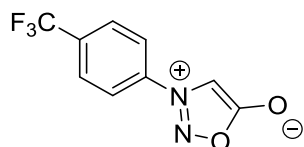
***N*-(4'-Trifluormethylphenyl)glycin**

Es wurden 1.500 g (6.1 mmol) des *N*-(4'-Trifluormethylphenyl)glycinethylesters nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift III mit 0.400 g (18.2 mmol) LiOH in 20 mL Ethanol umgesetzt. Anschließend wurde ein rotbrauner Feststoff mit einer Ausbeute von 1.050 g (76%) isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 3.78 (s, 2 H), 6.64 (br. s, 1 H), 6.66–6.68 (m, 2 H), 7.38–7.40 (m, 2 H), 12.69 (br. s, 1 H) ppm.<sup>lvi</sup>

<sup>lv</sup> Die Spektren stimmen mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[191]</sup> überein.

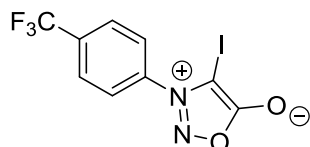
<sup>lvi</sup> Das Spektrum stimmt mit den entsprechenden Literaturstellen<sup>[168,192]</sup> überein.

***N*-(4'-Trifluormethylphenyl)sydnon**

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift V wurden 2.000 g (9.1 mmol) *N*-(4'-Trifluormethylphenyl)glycin, 0.930 g (13.5 mmol) NaNO<sub>2</sub> und 36 mL der 13%igen Salzsäure umgesetzt. Das daraus resultierende *N*-Nitroso-*N*-(4'-trifluormethylphenyl)glycin wurde im Anschluss ohne Aufarbeitung mit 20 mL Acetanhydrid nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift VI in das *N*-(4'-Fluorphenyl)sydnon überführt. Anschließend wurde ein rotbrauner Feststoff mit einer Ausbeute 0.310 g (24%) isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, MeCN, d<sub>3</sub>): δ = 7.10 (s, 1 H), 7.97–8.00 (m, 4 H) ppm.<sup>lvii</sup>

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, MeCN, d<sub>3</sub>): δ = 96.0 (+, 1 C), 123.7 (+, 2 C), 124.5 (o, q, *J*<sub>C,F</sub> = 272.1 Hz, 1 C), 128.5 (+, q, *J*<sub>C,F</sub> = 3.7 Hz, 2 C), 134.2 (o, q, *J*<sub>C,F</sub> = 33.2 Hz, 1 C), 138.7 (o, 1 C), 169.7 (o, 1 C) ppm.

**4-Iod-*N*-(4'-trifluormethylphenyl)sydnon (13)**

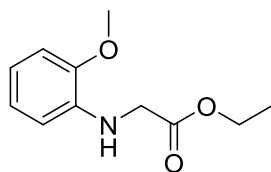
Es wurden 0.300 g (1.7 mmol) *N*-(4'-Trifluormethylphenyl)sydnon mit 0.370 g (1.6 mmol) NIS in 6 mL (105 mmol) Eisessig umgesetzt (allgemeine Arbeitsvorschrift IX.I). Anschließend wurde ein brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 0.390 g (79%) isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.79-7.81 (m, 2 H), 7.95-7.97 (m, 2 H) ppm.<sup>lviii</sup>

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 50.6 (o, 1 C), 123.0 (o, q, *J*<sub>C,F</sub> = 273.1 Hz, 1 C), 126.0 (+, 2 C), 127.4 (+, q, *J*<sub>C,F</sub> = 3.5 Hz, 2 C), 134.8 (o, q, *J*<sub>C,F</sub> = 33.8 Hz, 1 C), 137.7 (o, 1 C), 168.5 (o, 1 C) ppm.

<sup>lvii</sup> Die Spektren stimmen mit den entsprechenden Literaturstellen<sup>[112,168]</sup> überein.

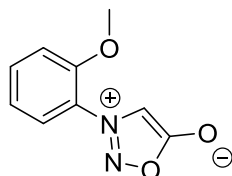
<sup>lviii</sup> Die Spektren stimmen mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[168]</sup> überein.

***N*-(2'-Anisylphenyl)glycinethylester**

Es wurden 5.000 g (40.6 mmol) 2-Anisidin, 8.140 g (5.4 mL, 48.7 mmol)  $\alpha$ -Bromessigsäureethylester, 7.35 g (54.0 mmol) NaOAc  $\cdot$  3 H<sub>2</sub>O und 20 mL Ethanol nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift I umgesetzt. Anschließend wurde ein rotbrauner Feststoff in einer Ausbeute von 7.490 g (86%) isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.19 (t,  $J_{H,H}$  = 7.1 Hz, 3 H), 3.79 (s, 3 H), 3.91 (d,  $J_{H,H}$  = 6.3 Hz, 2 H), 4.12 (q,  $J_{H,H}$  = 7.1 Hz, 2 H), 5.21 (t,  $J_{H,H}$  = 6.3 Hz, 1 H), 6.39–6.41 (m, 1 H), 6.57–6.61 (m, 1 H), 6.73–6.78 (m, 1 H), 6.81–6.83 (m, 1 H) ppm.<sup>lix</sup>

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 14.1 (+, 1 C), 44.6 (-, 1 C), 55.3 (+, 1 C), 60.3 (-, 1 C), 109.3 (+, 1 C), 109.8 (+, 1 C), 116.3 (+, 1 C), 120.9 (+, 1 C), 137.2 (o, 1 C), 146.4 (o, 1 C), 171.2 (o, 1 C) ppm.

***N*-(2'-Anisyl)sydnon**

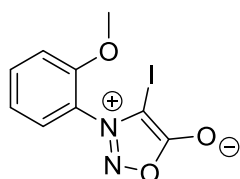
Der erhaltende *N*-(2'-Anisylphenyl)glycinethylester (7.500 g, 34.1 mmol) wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift III mit 4.400 g (110.0 mmol) NaOH umgesetzt. Das daraus resultierende Glycin wurde mit 3.800 g (55.0 mmol) NaNO<sub>2</sub> und 36 mL Salzsäure (13%) nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift V nitrosiert. Das *N*-Nitroso-*N*-(2'-anisyl)glycin wurde ohne weitere Aufarbeitung mit 20 mL Acetanhydrid umgesetzt (allgemeine Arbeitsvorschrift VI). Anschließend wurde ein rotbrauner Feststoff mit einer Ausbeute von 1.670 g (28%) isoliert.

<sup>lix</sup> Die Spektren stimmen mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[191]</sup> überein.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.95 (s, 3 H), 6.77 (s, 1 H), 7.13–7.17 (m, 2 H), 7.59–7.63 (m, 2 H) ppm.<sup>lx</sup>

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 56.3 (+, 1 C), 98.2 (+, 1 C), 112.9 (+, 1 C), 121.3 (+, 1 C), 123.8 (o, 1 C), 125.4 (+, 1 C), 133.5 (+, 1 C), 152.2 (o, 1 C), 169.2 (o, 1 C) ppm.

#### 4-Iod-*N*-(4'-fluorphenyl)sydnon (12)

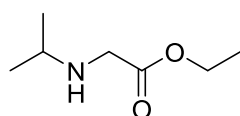


Es wurden 0.300 g (1.6 mmol) *N*-(2'-Anisyl)sydnon mit 0.370 g (1.6 mmol) NIS in 6 mL Eisessig nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift IX.I umgesetzt. Anschließend wurde ein brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 0.210 g (61%) isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.91 (s, 3 H), 7.16–7.20 (m, 2 H), 7.36–7.38 (m, 1 H), 7.64–7.69 (m, 1 H) ppm.<sup>lxi</sup>

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 53.6 (o, 1 C), 56.2 (+, 1 C), 112.9 (+, 1 C), 121.2 (+, 1 C), 123.9 (o, 1 C), 127.3 (+, 1 C), 134.3 (+, 1 C), 153.3 (o, 1 C), 169.0 (o, 1 C) ppm.

#### *N*-Isopropylglycinethylester



Es wurden 20.000 g (28.9 mL, 338.3 mmol) Isopropylamin mit 22.700 g (14.9 mL, 135.9 mmol)  $\alpha$ -Bromessigsäureethylester nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift II umgesetzt. Anschließend wurde eine klare gelbliche Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 17.900 g (91%) erhalten.

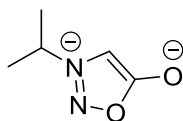
<sup>lx</sup> Die Spektren stimmen mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[21]</sup> überein.

<sup>lxi</sup> Die Spektren stimmen mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[193]</sup> überein.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz, DMSO- $\text{d}_6$ ):  $\delta = 0.94$  (d,  $J_{\text{H,H}} = 6.2$  Hz, 6 H), 1.19 (t,  $J_{\text{H,H}} = 7.1$  Hz, 3 H), 1.76 (br. s, 1 H, NH), 2.71 (sept,  $J_{\text{H,H}} = 6.2$  Hz, 1 H), 3.29 (s, 2 H), 4.08 (q,  $J_{\text{H,H}} = 7.1$  Hz, 2 H) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz, DMSO- $\text{d}_6$ ):  $\delta = 14.2$  (+, 2 C), 22.6 (+, 1 C), 47.4 (+, 1 C), 48.1 (-, 1 C), 59.9 (-, 1 C), 172.4 (o, 1 C) ppm.<sup>lxii</sup>

### ***N*-Isopropylsydnon**



Es wurden 5.000 g (34.4 mmol) *N*-Isopropylglycinethylester mit 2.100 g (52.5 mmol) Natriumhydroxid nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift IV zum *N*-Isopropylglycin umgesetzt. Aus dem Glycin, welches ohne Aufreinigung weiterverwendet wurde, konnte durch den Umsatz mit 3.600 g (52.2 mmol)  $\text{NaNO}_2$  das *N*-Nitroso-*N*-isopropylglycin erhalten werden (allgemeine Arbeitsvorschrift V). Mit dem nitrosierten Glycin konnte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift VI das *N*-Isopropylsydnon in einer Ausbeute von 0.400 g (9%) isoliert werden.

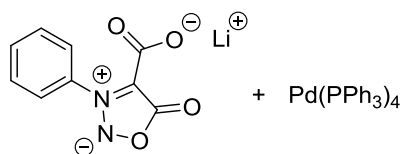
**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz, MeCN- $\text{d}_3$ ):  $\delta = 1.56$  (d,  $J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 6 H), 4.68 (sept,  $J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 1 H), 6.52 (s, 1 H) ppm.<sup>lxiii</sup>

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz, MeCN- $\text{d}_3$ ):  $\delta = 21.8$  (+, 2 C), 58.8 (+, 1 C), 93.7 (+, 1 C), 170.3 (o, 1 C) ppm.

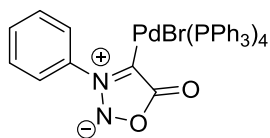
<sup>lxii</sup> Die Spektren stimmen mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[194]</sup> überein.

<sup>lxiii</sup> Die Spektren stimmen mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[168]</sup> überein.

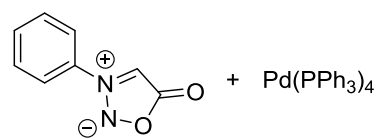
### 7.3 Versuche zu Kapitel 4.1



Kat. 1



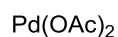
Kat. 2



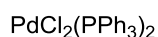
Kat. 3



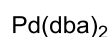
Kat. 4



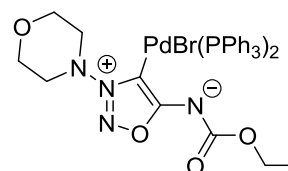
Kat. 5



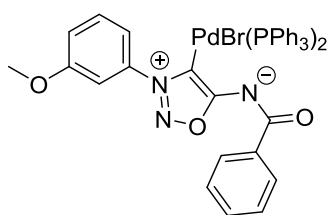
Kat. 6



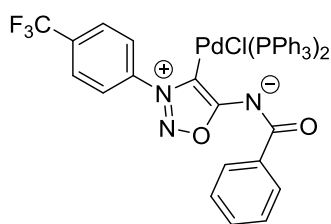
Kat. 7



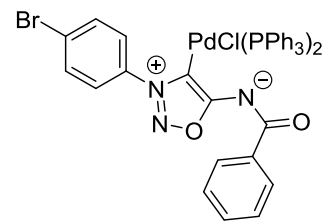
Kat. 8



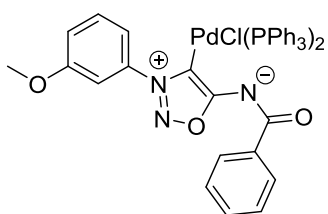
Kat. 9



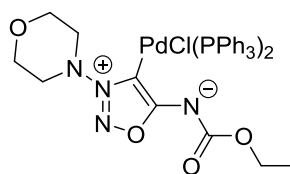
Kat. 10



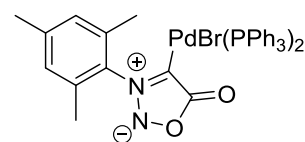
Kat. 11



Kat. 12



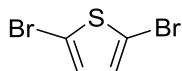
Kat. 13



Kat. 14

Abbildung 45: Verwendete Katalysatoren.

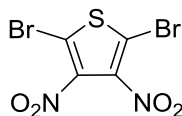
In Abbildung 45 sind die in den folgenden Kapiteln verwendeten Metallkatalysatorkomplexe bzw. die Gemische aus Metallkomplexen und Liganden als **Kat. 1** bis **Kat. 13** aufgeführt.

**2,5-Dibromthiophen<sup>lxiv</sup>**

Es wurden 2.000 g (22.3 mmol) Thiophen in 100 mL EE gelöst und mit 5.000 g (0.2 mmol) NBS und 0.200 g (1.2 mmol) AIBN versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 2 h unter Rückfluss gerührt. Der Niederschlag wurde abgetrennt und mit EE gewaschen. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand destilliert. Anschließend wurde eine klare, gelbliche Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 4.880 g (96%) isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.82 (s, 2 H) ppm.

**MS** (EI-MS, 70 eV):  $m/z$  = 241.0 (100) [M]<sup>+</sup>.<sup>lxv</sup>

**2,5-Dibrom-3,4-dinitrothiophen (21)<sup>lxvi</sup>**

Es wurden 2.000 g (8.3 mmol) 2,5-Dibromthiophen vorgelegt und auf 10 °C gekühlt. Unter starkem Rühren wurde gekühlte Nitriersäure, bestehend aus HNO<sub>3</sub> (100%) und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (konz.) im Verhältnis 1:1.4, tropfenweise hinzugegeben. Das Gemisch wurde 3 h bei 10 °C gerührt und anschließend auf ca. 300 mL Eiswasser gegeben. Der dabei entstehende Niederschlag wurde abgetrennt und mit Wasser gewaschen. Anschließend wurde ein gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 2.360 g (86%) isoliert.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 113.7 (o, 2 C), 159.7 (o, 2 C) ppm.<sup>lxvii</sup>

**MS** (EI-MS, 70 eV):  $m/z$  = 331.9 (100) [M]<sup>+</sup>.

<sup>lxiv</sup> Die Synthese orientiert sich an der Vorschrift von LIU *et al.*.<sup>[195]</sup>

<sup>lxv</sup> Das Spektrum und das Massenspektrum stimmen mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[196]</sup> überein.

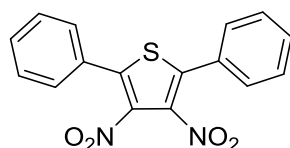
<sup>lxvi</sup> Die Synthese orientiert sich an der Vorschrift von LIU *et al.*.<sup>[195]</sup>

<sup>lxvii</sup> Das Spektrum und das Massenspektrum stimmen mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[197]</sup> überein.



**Allgemeine Arbeitsvorschrift XII:**

0.075 g (0.2 mmol) 2,5-Dibrom-3,4-dinitrothiophen (**21**) werden unter Inertbedingungen in 8 mL Toluol (*abs.*) gelöst und mit 10 mol-% Katalysator versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 5 Min. im Ultraschallbad entgast und im Anschluss 25 Min. bei RT gerührt. Nachfolgend werden 4 Äquivalente der entsprechenden Boronsäure, 0.318 g (1.5 mmol) Kaliumphosphat und 2 mL Wasser hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 48 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wird das Reaktionsgemisch über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und säulenchromatographisch (PE:DCM = 1:3) aufgereinigt.

**3,4-Dinitro-2,5-diphenylthiophen (22)**

0.110 g (0.1 mmol) Phenylboronsäure **A** wurden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XII umgesetzt, anschließend wurde ein gelber Feststoff isoliert. Die variierenden Reaktionsbedingungen und die entsprechenden Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

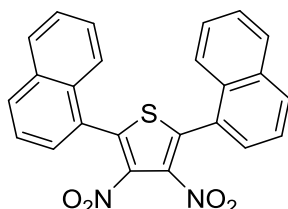
**Tabelle 37:** Variierende Reaktionsbedingungen und Ausbeuten zum Produkt 3,4-Dinitro-2,5-diphenylthiophen (**22**).

Lfd.-Nr.	Kat.	Auswaage [g]	Ausbeute [%]	Reaktionszeit [h]
1	<b>Kat. 1</b>	0.027	36	48
2	<b>Kat. 2</b>	0.069	93	48
3	<b>Kat. 3</b>	0.061	83	48
4	<b>Kat. 4</b>	0.042	57	48
5	<b>Kat. 5</b>	0.023	31	48
6	<b>Kat. 6</b>	0.021	28	48
7	<b>Kat. 7</b>	0.023	31	48
8	<b>Kat. 8</b>	0.058	78	72
9	<b>Kat. 9</b>	0.031	42	72
10	<b>Kat. 10</b>	0.032	43	72
11	<b>Kat. 11</b>	0.043	58	72
12	<b>Kat. 12</b>	0.046	62	72
13	<b>Kat. 13</b>	0.057	77	72

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.53-7.60 (m, 10 H) ppm.<sup>lxviii</sup>

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 128.1 (o, 2 C), 129.0 (+, 4 C), 129.2 (+, 4 C), 130.8 (+, 2 C), 136.8 (o, 2 C), 140.8 (o, 2 C) ppm.

### 2,5-Di(naphthalen-1-yl)-3,4-dinitrothiophen (23)



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XII durchgeführt, dazu wurden 0.170 g (0.1 mmol) 1-Naphthylboronsäure **B** eingesetzt. Anschließend wurde ein gelber Feststoff isoliert. Die variierenden Reaktionsbedingungen und entsprechenden Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

**Tabelle 38:** Variierende Reaktionsbedingungen und Ausbeuten zum Produkt 2,5-Di(naphthalen-1-yl)-3,4-dinitrothiophen (**23**).

Lfd.-Nr.	Kat.	Auswaage [g]	Ausbeute [%]	Reaktionszeit [h]
1	<b>Kat. 1</b>	0.025	26	48
2	<b>Kat. 2</b>	0.076	79	48
3	<b>Kat. 3</b>	0.069	72	48
4	<b>Kat. 4</b>	0.046	48	48
5	<b>Kat. 5</b>	0.024	25	48
6	<b>Kat. 9</b>	0.043	45	72
7	<b>Kat. 12</b>	0.053	55	72
8	<b>Kat. 13</b>	0.068	71	72

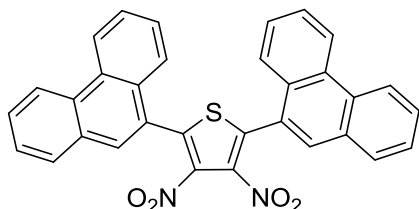
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.61-7.68 (m, 4 H), 7.75-7.77 (m, 2 H), 7.96-7.98 (m, 2 H), 8.03-8.06 (m, 2 H), 8.13-8.14 (m, 2 H), 8.58 (s, 1 H), 8.62 (s, 1 H) ppm.<sup>lxix</sup>

<sup>lxviii</sup> Die Spektren stimmen mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[198]</sup> überein.

<sup>lxix</sup> Die Spektren stimmen mit den entsprechenden Literaturstellen<sup>[135,168]</sup> überein.

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 124.8 (+, 2 C), 125.0 (o, 2 C), 125.4 (+, 2 C), 127.0 (+, 2 C), 127.9 (+, 2 C), 128.7 (+, 2 C), 129.4 (+, 2 C), 131.2 (o, 2 C), 131.3 (+, 2 C), 133.0 (o, 2 C), 137.8 (o, 2 C), 141.1 (o, 2 C) ppm.

### 3,4-Dinitro-2,5-di(phenanthren-9-yl)thiophen (24)



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XII durchgeführt, dazu wurden 0.260 g (1.2 mmol) 9-Phenanthrenboronsäure **C** eingesetzt. Anschließend wurde ein gelber Feststoff isoliert. Die variierenden Reaktionsbedingungen und entsprechenden Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

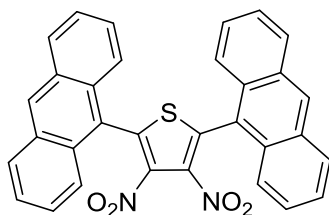
**Tabelle 39:** Variierende Reaktionsbedingungen und Ausbeuten zum Produkt 3,4-Dinitro-2,5-di(phenanthren-9-yl)thiophen (**24**).

Lfd.-Nr.	Kat.	Auswaage [g]	Ausbeute [%]	Reaktionszeit [h]
1	<b>Kat. 1</b>	0.025	21	48
2	<b>Kat. 2</b>	0.092	77	48
3	<b>Kat. 4</b>	0.071	60	48
4	<b>Kat. 12</b>	0.026	22	72
5	<b>Kat. 13</b>	0.042	35	72

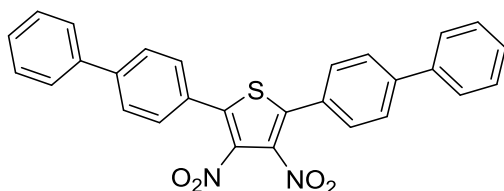
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.68-7.73 (m, 4 H), 7.76-7.81 (m, 4 H), 7.87 (dd,  $J_{H,H}$  = 8.1 Hz,  $J_{H,H}$  = 0.9 Hz, 2 H), 7.97 (dt,  $J_{H,H}$  = 8.1 Hz,  $J_{H,H}$  = 0.9 Hz, 2 H), 8.00 (s, 2 H), 8.75-8.76 (m, 2 H), 8.80-8.82 (m, 2 H) ppm.<sup>lxx</sup>

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 122.8 (+, 2 C), 123.4 (+, 2 C), 124.1 (o, 2 C), 125.3 (+, 2 C), 127.5 (+, 2 C), 127.7 (+, 2 C), 127.7 (+, 2 C), 128.7 (+, 2 C), 129.4 (+, 2 C), 129.8 (o, 2 C), 130.4 (o, 2 C), 130.6 (o, 2 C), 131.0 (+, 2 C), 131.3 (o, 2 C), 138.7 (o, 2 C), 140.5 (o, 2 C) ppm.

<sup>lxx</sup> Die Spektren stimmen mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[168]</sup> überein.

**3,4-Dinitro-2,5-di(anthracen-9-yl)thiophen (25)**

Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XII mit **Kat. 1** und **Kat. 2** durchgeführt, dazu wurden 0.260 g (1.2 mmol) 9-Anthracylboronsäure **D** eingesetzt. Es konnte kein Produkt isoliert werden.

**2,5-Di([1,1'-biphenyl]-4-yl)-2,4-dinitrothiophen (26)**

Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XII durchgeführt, dazu wurden 0.112 g (0.57 mmol) 1,1'-Biphenyl-4-boronsäure **E** eingesetzt und das Reaktionsgemisch für 48 h gerührt. Anschließend wurde ein gelber Feststoff isoliert. Die eingesetzten Katalysatoren und entsprechenden Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

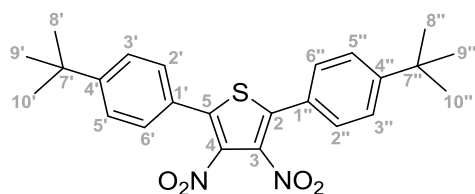
**Tabelle 40:** Variierende Reaktionsbedingungen und Ausbeuten zum Produkt 2,5-Di([1,1'-biphenyl]-4-yl)-2,4-dinitrothiophen (**26**).

Lfd.-Nr.	Kat.	Auswaage [g]	Ausbeute [%]
1	<b>Kat. 1</b>	0.038	35
2	<b>Kat. 2</b>	0.077	71
3	<b>Kat. 4</b>	0.005	< 5

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.40-7.44 (m, 2 H), 7.48-7.51 (m, 4 H), 7.61-7.65 (m, 8 H), 7.72-7.74 (m, 4 H) ppm.<sup>lxxi</sup>

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 126.9 (o, 2 C), 127.2 (+, 4 C), 127.9 (+, 4 C), 128.2 (+, 2 C), 129.0 (+, 4 C), 129.5 (+, 4 C), 136.8 (o, 2 C), 139.6 (o, 2 C), 140.5 (o, 2 C), 143.8 (o, 2 C) ppm.

<sup>lxxi</sup> Die Spektren stimmen mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[168]</sup> überein.

**2,5-Bis(4-*tert*-butylphenyl)-3,4-dinitrothiophen (27)**

Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XII durchgeführt, dazu wurden 0.110 g (0.6 mmol) (4-(*tert*-Butyl)phenyl)boronsäure **F** eingesetzt. Anschließend wurde ein gelber Feststoff isoliert. Die variierenden Reaktionsbedingungen und entsprechenden Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

**Tabelle 41:** Variierende Reaktionsbedingungen und Ausbeuten zum Produkt 2,5-Bis(4-*tert*-butylphenyl)-3,4-dinitrothiophen (**27**).

Lfd.-Nr.	Kat.	Auswaage [g]	Ausbeute [%]	Reaktionszeit [h]
1	<b>Kat. 1</b>	0.036	36	48
2	<b>Kat. 2</b>	0.095	96	48
3	<b>Kat. 4</b>	0.082	81	48
4	<b>Kat. 12</b>	0.068	69	72
5	<b>Kat. 13</b>	0.058	58	72

**Mp.:** 132 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.39 (s, 18 H, H-8', H-9', H-10', H-8'', H-9'', H-10''), 7.48-7.50 (m, 4 H, H-2', H-6', H-2'', H-6''), 7.53-7.54 (m, 4 H, H-3', H-5', H-3'', H-5'') ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 31.0 (+, 6 C, C-8', C-9', C-10', C-8'', C-9'', C-10''), 35.0 (o, 2 C, C-7', C-7''), 125.2 (o, 2 C, C-1', C-1''), 126.2 (+, 4 C, C-3', C-5', C-3'', C-5''), 128.9 (+, 4 C, C-2', C-6', C-2'', C-6''), 136.7 (o, 2 C, C-3, C-4), 140.9 (o, 2 C, C-2, C-5), 154.4 (o, 2 C, C-4', C-4'') ppm.

**<sup>14</sup>N-NMR** (43 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -22.9 ppm.

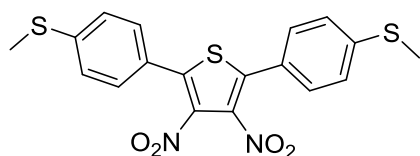
**<sup>15</sup>N-NMR** (61 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -21.9 ppm.

**IR** (ATR): ν = 433, 470, 557, 586, 757, 798, 836, 905, 1015, 1368, 1390, 1606, 1912, 2364, 2902, 3033 cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI-MS, 70 eV): m/z = 438.1 (100) [M]<sup>+</sup>.

**HRMS** (EI, 70 eV):  $m/z$  = gef. 438.1613  $[M]^+$  (ber. 438.1613 für  $[C_{24}H_{26}N_2O_5S]^+$ ).

### 2,5-Bis(4-(methylthio)phenyl)-3,4-dinitrothiophen (**28**)



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XII durchgeführt, dazu wurden 0.095 g (0.57 mmol) 4-Methylthiophenylboronsäure **G** hinzugefügt. Anschließend wurde ein oranger Feststoff isoliert. Die variierenden Reaktionsbedingungen und entsprechenden Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

**Tabelle 42:** Variierende Reaktionsbedingungen und Ausbeuten zu dem Produkt 2,5-Bis(4-(methylthio)phenyl)-3,4-dinitrothiophen (**28**).

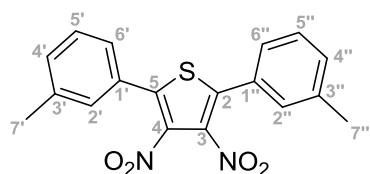
Lfd.-Nr.	Kat.	Auswaage [g]	Ausbeute [%]	Reaktionszeit [h]
1	<b>Kat. 1</b>	0.029	31	48
2	<b>Kat. 2</b>	0.082	87	48
3	<b>Kat. 4</b>	0.061	65	48
4	<b>Kat. 12</b>	0.037	39	72
5	<b>Kat. 13</b>	0.050	53	72

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.52 (s, 6 H), 7.28-7.33 (m, 4 H), 7.40-7.43 (m, 4 H) ppm.<sup>lxxii</sup>

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 15.1 (+, 2 C), 124.2 (o, 2 C), 126.1 (+ 4 C), 129.4 (+, 4 C), 136.7 (o, 2 C), 140.4 (o, 2 C), 143.4 (o, 2 C) ppm.

<sup>lxxii</sup> Die Spektren stimmen mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[168]</sup> überein.

### 3,4-Dinitro-2,5-di-*m*tolylythiophen (29)



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XII durchgeführt, dazu wurden 0.081 g (0.6 mmol) *m*-Tolylboronsäure **H** eingesetzt. Anschließend wurde ein gelber Feststoff isoliert. Die variierenden Reaktionsbedingungen und entsprechenden Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

**Tabelle 43:** Variierende Reaktionsbedingungen und Ausbeuten zu dem Produkt 3,4-Dinitro-2,5-di-*m*tolylythiophen (**29**).

Lfd.-Nr.	Kat.	Auswaage [g]	Ausbeute [%]	Reaktionszeit [h]
1	<b>Kat. 1</b>	0.029	36	48
2	<b>Kat. 2</b>	0.077	96	48
3	<b>Kat. 4</b>	0.065	81	48
4	<b>Kat. 12</b>	0.062	78	72
5	<b>Kat. 13</b>	0.054	67	72

**Mp.:** 122 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.42 (s, 6 H, H-7', H-7''), 7.30-7.33 (m, 4 H, H-2', H-6', H-2'', H-6''), 7.33-7.34 (m, 2 H, H-4', H-4''), 7.37-7.39 (m, 2 H, H-5', H-5'') ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 21.2 (+, 2 C, C-7', C-7''), 126.1 (+, 2 C, C-2', C-2''), 128.1 (o, 2 C, C-1', C-1''), 129.1 (+, 2 C, C-5', C-5''), 129.5 (+, 2 C, C-6', C-6''), 131.6 (+, 2 C, C-4', C-4''), 136.7 (o, 2 C, C-3, C-4), 139.2 (o, 2 C, C-3', C-3''), 140.9 (o, 2 C, C-2, C-5) ppm.

**<sup>14</sup>N-NMR** (43 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -22.1 ppm.

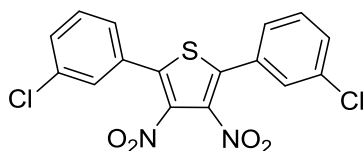
**<sup>15</sup>N-NMR** (61 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -21.1 ppm.

**IR** (ATR): ν = 413, 437, 502, 559, 607, 693, 744, 759, 821, 889, 909, 930, 981, 1039, 1099, 1173, 1189, 1312, 1451, 1495, 1555, 1603, 1750, 1884, 1934, 1963, 1985, 2038, 3116, 3152, 2184, 2208, 2222, 2356, 2855, 2922, 3051 cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI-MS, 70 eV):  $m/z = 354.3$  (100)  $[M]^+$ .

**HRMS** (EI, 70 eV):  $m/z =$  gef. 354.0674  $[M]^+$  (ber. 354.0674 für  $[C_{18}H_{14}N_2O_5S]^+$ ).

### 2,5-Bis(3-chlorphenyl)-3,4-dinitrothiophen (30)



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XII durchgeführt, dazu wurden 0.110 g (0.8 mmol) 3-Chlorphenylboronsäure **I** hinzugefügt. Die variierenden Reaktionsbedingungen und entsprechenden Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt. Anschließend wurde ein gelber Feststoff isoliert.

**Tabelle 44:** Variierende Reaktionsbedingungen und Ausbeuten zum Produkt 2,5-Bis(3-Chlorphenyl)-3,4-dinitrothiophen (**30**).

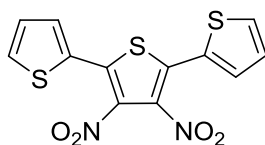
Lfd.-Nr.	Kat.	Auswaage [g]	Ausbeute [%]	Reaktionszeit [h]
1	<b>Kat. 1</b>	0.020	22	48
2	<b>Kat. 2</b>	0.068	76	48
3	<b>Kat. 4</b>	0.040	45	48
4	<b>Kat. 12</b>	0.044	49	72
5	<b>Kat. 13</b>	0.032	36	72

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.40$  (d,  $J_{\text{H,H}} = 8.0$  Hz, 2 H), 7.43-7.46 (m, 2 H), 7.51 (d,  $J_{\text{H,H}} = 8.0$  Hz, 2 H), 7.52-7.53 (m, 2 H) ppm.<sup>lxxiii</sup>

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 127.3$  (+, 2 C), 129.1 (+, 2 C), 129.4 (o, 2 C), 130.5 (+, 2 C), 131.1 (+, 2 C), 135.3 (o, 2 C), 137.1 (o, 2 C) 139.4 (o, 2 C) ppm.

<sup>lxxiii</sup> Die Spektren stimmen mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[150]</sup> überein.



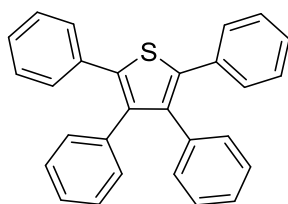
**3,4-Dinitro-2,2',5,5'-terthiophen (31)**

Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XII durchgeführt, dazu wurden 0.078 g (0.1 mmol) Thiophenboronsäure **L** eingesetzt. Anschließend wurde ein gelber Feststoff isoliert. Die variierenden Reaktionsbedingungen und entsprechenden Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

**Tabelle 45:** Variierende Reaktionsbedingungen und Ausbeuten zum Produkt 3,4-Dinitro-2,2',5,5'-terthiophen (**31**).

Lfd.-Nr.	Kat.	Auswaage [g]	Ausbeute [%]	Reaktionszeit [h]
1	<b>Kat. 1</b>	0.023	30	48
2	<b>Kat. 2</b>	0.071	93	48
3	<b>Kat. 4</b>	0.052	68	48
4	<b>Kat. 12</b>	0.040	52	72
5	<b>Kat. 13</b>	0.051	67	72

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.17-7.19 (m, 2 H), 7.54-7.56 (m, 2 H), 7.60-7.62 (m, 2 H) ppm.<sup>lxxiv</sup>

**Tetraphenylthiophen (33)**

Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XII durchgeführt, dazu wurden 0.130 g (0.43 mmol) 2,3,4,5-Tetrabromthiophen (**32**) und 0.200 g (1.0 mmol) Phenylboronsäure **A** umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde ein gelber Feststoff isoliert. Die variierenden Katalysatoren und die entsprechenden Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

<sup>lxxiv</sup> Das Spektrum stimmt mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[199]</sup> überein.

**Tabelle 46:** Variierende Reaktionsbedingungen und Ausbeuten zum Produkt Teträphenylthiophen (**33**).

Lfd.-Nr.	Kat.	Auswaage [g]	Ausbeute [%]
1	<b>Kat. 2</b>	0.095	55
2	<b>Kat. 14</b>	0.084	50

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.95-6.97 (m, 4 H), 7.08-7.14 (m, 6 H), 7.17-7.15 (m, 10 H) ppm.<sup>lxxv</sup>

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 126.6 (+, 2 C), 127.2 (+, 2 C), 127.9 (+, 4 C), 128.3 (+, 4 C), 129.2 (+, 4 C), 130.9 (+, 4 C), 134.3 (o, 2 C), 136.5 (o, 2 C), 138.6 (o, 2 C), 139.5 (o, 2 C) ppm.

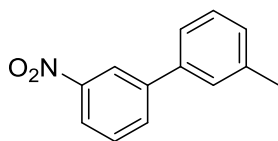
**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 388.1 (100) [M]<sup>+</sup>.

## 7.4 Versuche zu Kapitel 4.2.1

### Allgemeine Arbeitsvorschrift XIII:

Zu Beginn werden 0.050 g (0.2 mmol) 1-Brom-2-nitrobenzol (**34**) unter Inertbedingungen in 8 mL Dioxan (*abs.*) gelöst und anschließend mit 10 mol-% Katalysator versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 5 Min. im Ultraschallbad entgast und im Anschluss 25 Min. bei RT gerührt. Nachfolgend werden 2 Äquivalente der entsprechenden Boronsäure, 0.500 g (4.7 mmol) Natriumcarbonat und 2 mL Wasser hinzugefügt und das Reaktionsgemisch für 30 Min. bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wird das Reaktionsgemisch über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und säulenchromatographisch (PE:DCM = 1:3) aufgereinigt.

### 3-Methyl-3'-nitro-1,1'-biphenyl (**37**)



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XIII durchgeführt, dazu wurden 0.070 g (0.5 mmol) 1-Tolylboronsäure **H** eingesetzt. Anschließend wurde ein gelber Feststoff isoliert. Die eingesetzten Katalysatoren und entsprechenden Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

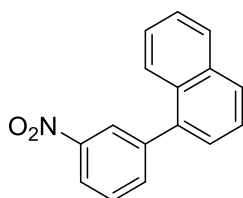
<sup>lxxv</sup> Die Spektren stimmen mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[117]</sup> überein.

**Tabelle 47:** Variierende Reaktionsbedingungen und Ausbeuten zum Produkt 3-Methyl-3'-nitro-1,1'-biphenyl (37).

Lfd.-Nr.	Kat.	Auswaage [g]	Ausbeute [%]
1	<b>Kat. 1</b>	0.015	28
2	<b>Kat. 2</b>	0.048	91
3	<b>Kat. 4</b>	0.043	82

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.38 (s, 3 H), 7.09 (d,  $J_{H,H}$  = 8.0 Hz, 2 H), 7.19 (d,  $J_{H,H}$  = 8.0 Hz, 1 H), 7.27-7.30 (m, 1 H), 7.40-7.44 (m, 2 H), 7.56-7.60 (m, 1 H), 7.80-7.82 (m, 1 H) ppm.<sup>lxxvi</sup>

### 9-(3-Nitrophenyl)naphthalin (38)



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XIII durchgeführt, dazu wurden 0.085 g (0.5 mmol) 1-Naphthylboronsäure **B** eingesetzt. Anschließend wurde ein gelber Feststoff erhalten. Die variierenden Reaktionsbedingungen und entsprechenden Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

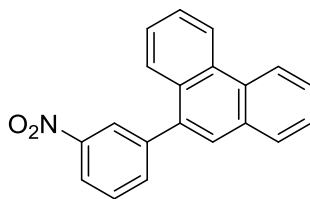
**Tabelle 48:** Variierende Reaktionsbedingungen und Ausbeuten zum Produkt 9-(3-Nitrophenyl)naphthalin (38).

Lfd.-Nr.	Kat.	Auswaage [g]	Ausbeute [%]
1	<b>Kat. 1</b>	0.011	18
2	<b>Kat. 2</b>	0.051	82
3	<b>Kat. 4</b>	0.046	74

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.35-7.37 (d,  $J_{H,H}$  = 7.1 Hz, 1 H), 7.39-7.63 (m, 1 H), 7.47-7.49 (m, 2 H), 7.56 (t,  $J_{H,H}$  = 7.1 Hz, 1 H), 7.72-7.74 (m, 2 H), 7.86 (t,  $J_{H,H}$  = 7.1 Hz, 2 H), 8.20-8.22 (m, 1 H), 8.31-8.32 (m, 1 H) ppm.<sup>lxxvii</sup>

<sup>lxxvi</sup> Das Spektrum stimmt mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[200]</sup> überein.

<sup>lxxvii</sup> Das Spektrum stimmt mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[201]</sup> überein.

**9-(3-Nitrophenyl)phenanthren (39)**

Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XIII durchgeführt, dazu wurden 0.110 g (0.5 mmol) 9-Phenanthrylboronsäure **C** eingesetzt. Anschließend wurde ein gelber Feststoff isoliert. Die variierenden Reaktionsbedingungen und entsprechenden Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

**Tabelle 49:** Variierende Reaktionsbedingungen und Ausbeuten zum Produkt 9-(3-Nitrophenyl)phenanthren (**39**).

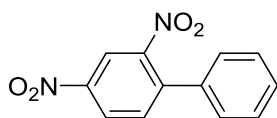
Lfd.-Nr.	Kat.	Auswaage [g]	Ausbeute [%]
1	<b>Kat. 1</b>	0.009	12
2	<b>Kat. 2</b>	0.050	68
3	<b>Kat. 4</b>	0.040	54

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.38-7.54 (m, 5 H), 7.62 (t,  $J_{H,H}$  = 7.4 Hz, 1 H), 7.74-7.80 (m, 3 H), 7.90 (t,  $J_{H,H}$  = 7.4 Hz, 2 H), 8.24-8.28 (m, 1 H), 8.34-8.35 (m, 1 H) ppm.<sup>lxxviii</sup>

**7.5 Versuche zu Kapitel 4.2.2****Allgemeine Arbeitsvorschrift XIV:**

Unter Inertbedingungen werden zuerst 0.050 g (0.2 mmol) 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (**35**) in 8 mL Dioxan (*abs.*) gelöst und anschließend mit 10 mol-% Katalysator versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 5 Min. im Ultraschallbad entgast und im Anschluss 25 Min. bei RT gerührt. Nachfolgend werden 2 Äquivalente der entsprechenden Boronsäure, 0.500 g (4.7 mmol) Natriumcarbonat und 2 mL Wasser zugegeben und die Mischung für 30 Min. bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wird das Gemisch über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und säulenchromatographisch (PE:DCM = 1:3) aufgereinigt.

<sup>lxxviii</sup> Das Spektrum stimmt mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[202]</sup> überein.

**2,4-Dinitro-1,1'-biphenyl (40)**

Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XIV durchgeführt, dazu wurden 0.060 g (0.5 mmol) Phenylboronsäure **A** eingesetzt. Anschließend wurde ein gelber Feststoff isoliert. Die variierenden Reaktionsbedingungen und entsprechenden Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

**Tabelle 50:** Variierende Reaktionsbedingungen und Ausbeuten zum Produkt 2,4-Dinitro-1,1'-biphenyl (**40**).

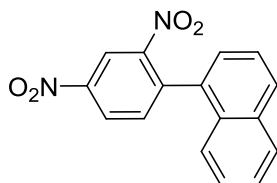
Lfd.-Nr.	Kat.	Auswaage [g]	Ausbeute [%]	Reaktionszeit [h]
1	<b>Kat. 1</b>	0.023	38	0.5
2	<b>Kat. 2</b>	0.060	99	0.5
3	<b>Kat. 3</b>	0.047	78	0.5
4	<b>Kat. 4</b>	0.049	82	0.5
5	<b>Kat. 5</b>	0.003	< 5	0.5
6	<b>Kat. 6</b>	0.036	60	0.5
7	<b>Kat. 7</b>	0.027	45	0.5
8	<b>Kat. 8</b>	0.037	62	8.0
9	<b>Kat. 9</b>	0.033	55	8.0
10	<b>Kat. 10</b>	0.029	48	8.0
11	<b>Kat. 11</b>	0.030	50	8.0
12	<b>Kat. 12</b>	0.035	59	8.0
13	<b>Kat. 13</b>	0.033	55	8.0

**Mp.:** 110 °C (Lit.<sup>lxxix</sup> 110 °C).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.33-7.35 (m, 2 H), 7.45-7.67 (m, 3 H), 7.67 (d,  $J_{H,H}$  = 8.3 Hz, 1 H), 8.45 (dd,  $J_{H,H}$  = 8.3 Hz, 1 H), 8.69 (s, 1 H) ppm.<sup>lxxx</sup>

<sup>lxxix</sup> Der Schmelzpunkt stimmt mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[203]</sup> überein.

<sup>lxxx</sup> Das Spektrum stimmt mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[204]</sup> überein.

**1-(2,4-Dinitrophenyl)naphthalin (41)**

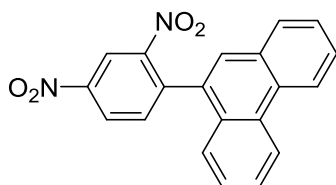
Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XIV durchgeführt, dazu wurden 0.085 g (0.5 mmol) 1-Naphthylboronsäure **B** eingesetzt. Anschließend wurde ein gelber Feststoff isoliert. Die variierenden Reaktionsbedingungen und entsprechenden Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

**Tabelle 51:** Variierende Reaktionsbedingungen und Ausbeuten zum Produkt 1-(2,4-Dinitrophenyl)-naphthalin (**41**).

Lfd.-Nr.	Kat.	Auswaage [g]	Ausbeute [%]	Reaktionszeit [h]
1	<b>Kat. 1</b>	0.023	32	0.5
2	<b>Kat. 2</b>	0.069	95	0.5
4	<b>Kat. 4</b>	0.060	82	0.5
5	<b>Kat. 5</b>	0.031	42	0.5
6	<b>Kat. 8</b>	0.058	80	8.0
7	<b>Kat. 9</b>	0.065	89	8.0

**Mp.:** 116 °C (Lit. 116 °C).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.34-7.37 (m, 2 H), 7.43 (t,  $J_{H,H}$  = 6.7 Hz, 1 H), 7.52-7.56 (m, 2 H), 7.72 (d,  $J_{H,H}$  = 6.7 Hz, 1 H), 7.93-7.97 (m, 2 H), 8.53-8.55 (m, 1 H), 8.91 (d,  $J_{H,H}$  = 6.7 Hz, 1 H) ppm.<sup>lxxxi</sup>

**9-(2,4-Dinitrophenyl)phenanthren (42)**

Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XIV durchgeführt, dazu wurden 0.110 g (0.5 mmol) 9-Phenanthrylboronsäure **C** eingesetzt. Anschließend wurde ein gelber

<sup>lxxxi</sup> Der Schmelzpunkt und das Spektrum stimmen mit den entsprechenden Literaturstellen<sup>[140,150]</sup> überein.

Feststoff isoliert. Die variierenden Reaktionsbedingungen und entsprechenden Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

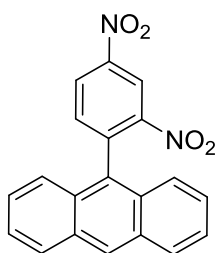
**Tabelle 52:** Variierende Reaktionsbedingungen und Ausbeuten zum Produkt 9-(2,4-Dinitrophenyl)-phenanthren (42).

Lfd.-Nr.	Kat.	Auswaage [g]	Ausbeute [%]	Reaktionszeit [h]
2	<b>Kat. 2</b>	0.068	80	0.5
8	<b>Kat. 8</b>	0.066	78	8.0
9	<b>Kat. 9</b>	0.068	80	8.0

**Mp.:** 194 °C (Lit. 194 °C).

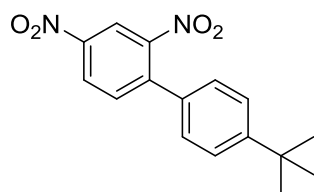
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.38 (d,  $J_{H,H}$  = 7.7 Hz, 1 H), 7.52 (t,  $J_{H,H}$  = 6.7 Hz, 1 H), 7.62 (s, 1 H), 7.65 (t,  $J_{H,H}$  = 7.7 Hz, 1 H), 7.69-7.72 (m, 1 H), 7.72-7.73 (m, 1 H), 7.79 (d,  $J_{H,H}$  = 7.7 Hz, 1 H), 7.88 (d,  $J_{H,H}$  = 7.5 Hz, 1 H), 8.58 (d,  $J_{H,H}$  = 6.7 Hz, 1 H), 8.74 (d,  $J_{H,H}$  = 7.5 Hz, 1 H), 8.80 (d,  $J_{H,H}$  = 6.7 Hz, 1 H), 8.97 (s, 1 H) ppm.<sup>lxxxii</sup>

### 9-(2,4-Dinitrophenyl)anthracen (43)



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XIV durchgeführt, dazu wurden 0.110 g (0.5 mmol) 9-Anthracylboronsäure **D** eingesetzt. Es konnte kein Produkt isoliert werden.

<sup>lxxxii</sup> Der Schmelzpunkt und das Spektrum stimmen mit den entsprechenden Literaturstellen<sup>[140,150]</sup> überein.

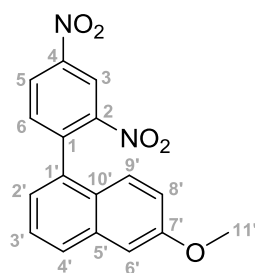
**4'-(*tert*Butyl)-2,4-dinitro-1,1'-biphenyl (44)**

Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XIV durchgeführt, dazu wurden 0.092 g (0.5 mmol) 4-*tert*Butylphenylboronsäure **F** verwendet und ein gelber Feststoff erhalten. Die eingesetzten Katalysatoren und entsprechenden Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

**Tabelle 53:** Variierende Reaktionsbedingungen und Ausbeuten zum Produkt 4'-(*tert*Butyl)-2,4-dinitro-1,1'-biphenyl (**44**).

Lfd.-Nr.	Kat.	Auswaage [g]	Ausbeute [%]
1	<b>Kat. 1</b>	0.029	39
2	<b>Kat. 2</b>	0.073	99
3	<b>Kat. 4</b>	0.058	78

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.27 (s, 9 H), 7.20 (d,  $J_{H,H}$  = 8.6 Hz, 2 H), 7.41 (d,  $J_{H,H}$  = 8.6 Hz, 2 H), 7.58 (d,  $J_{H,H}$  = 8.5 Hz, 1 H), 8.36 (dd,  $J_{H,H}$  = 8.5,  $J_{H,H}$  = 2.2 Hz, 1 H), 8.58 (d,  $J_{H,H}$  = 2.2 Hz, 1 H) ppm.<sup>lxxxiii</sup>

**1-(2,4-Dinitrophenyl)-6-methoxynaphthalin (45)**

Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XIV durchgeführt, dazu wurden 0.100 g (0.5 mmol) (6-Methoxynaphthalin-1-yl)boronsäure **J** eingesetzt und ein gelber Feststoff erhalten. Die eingesetzten Katalysatoren und entsprechenden Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

<sup>lxxxiii</sup> Das Spektrum stimmt mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[127]</sup> überein.



**Tabelle 54:** Variierende Reaktionsbedingungen und Ausbeuten zum Produkt 1-(2,4-Dinitrophenyl)-6-methoxynaphthalin (45).

Lfd.-Nr.	Kat.	Auswaage [g]	Ausbeute [%]
1	<b>Kat. 1</b>	0.028	35
2	<b>Kat. 2</b>	0.077	96
3	<b>Kat. 4</b>	0.068	85

**Mp.:** 198 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.96 (s, 3 H, H-11'), 7.17-7.18 (m, 1 H, H-2'), 7.23 (dd,  $J_{H,H}$  = 8.0 Hz,  $J_{H,H}$  = 2.5 Hz, 1 H, H-4'), 7.34 (dd,  $J_{H,H}$  = 8.0 Hz,  $J_{H,H}$  = 2.5 Hz, 1 H, H-3'), 7.76-7.79 (m, 3 H, H-6, H-8', H-9'), 7.81-7.83 (m, 1 H, H-6'), 8.48 (dd,  $J_{H,H}$  = 8.0 Hz,  $J_{H,H}$  = 2.5 Hz, 1 H, H-5), 8.73 (d,  $J_{H,H}$  = 2.5 Hz, 1 H, H-3) ppm.

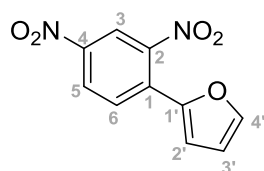
**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 55.5 (+, 1 C, C-11'), 105.8 (+, 1 C, C-2'), 120.0 (+, 1 C, C-3), 120.1 (+, 1 C, C-4'), 125.3 (+, 1 C, C-3'), 126.5 (+, 1 C, C-5), 127.8 (+, 1 C, C-6'), 128.6 (+, 1 C, C-6), 129.3 (o, 1 C, C-9'), 130.0 (+, 1 C, C-1'), 130.3 (o, 1 C, C-10'), 133.4 (+, 1 C, C-8'), 134.9 (o, 1 C, C-5'), 142.5 (o, 1 C, C-4), 146.7 (o, 1 C, C-2), 149.2 (o, 1 C, C-1), 158.9 (o, 1 C, C-7') ppm.

**IR** (ATR):  $\nu$  = 408, 439, 498, 548, 585, 529, 662, 702, 761, 811, 834, 874, 903, 975, 1071, 1176, 1258, 1385, 1441, 1490, 1520, 1627, 1970 cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI-MS, 70 eV):  $m/z$  = 324 (100) [M]<sup>+</sup>.

**HRMS** (EI, 70 eV):  $m/z$  = gef. 324.0746 [M]<sup>+</sup> (ber. 324.0746 für [C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]<sup>+</sup>).

## 2-(2,4-Dinitrophenyl)furan (46)



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XIV durchgeführt, dazu wurden 0.056 g (0.5 mmol) Furan-2-boronsäure **P** eingesetzt. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten. Die eingesetzten Katalysatoren und entsprechenden Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

**Tabelle 55:** Variierende Reaktionsbedingungen und Ausbeuten zum Produkt 2-(2,4-Dinitrophenyl)furan (**46**).

Lfd.-Nr.	Kat.	Auswaage [g]	Ausbeute [%]
1	<b>Kat. 1</b>	0.029	39
2	<b>Kat. 2</b>	0.073	99
3	<b>Kat. 4</b>	0.058	78

**Mp.:** 123 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.52-6.53 (m, 1 H, H-2'), 7.54-7.55 (m, 1 H, H-3'), 7.70 (d,  $J_{H,H}$  = 8.8 Hz, 1 H, H-4'), 7.74-7.75 (m, 1 H, H-6), 8.41 (dd,  $J_{H,H}$  = 8.8 Hz,  $J_{H,H}$  = 2.5 Hz, 1 H, H-5), 8.73 (d,  $J_{H,H}$  = 2.5 Hz, 1 H, H-3) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 110.0 (+, 1 C, C-2'), 119.6 (+, 1 C, C-3), 120.1 (o, 1 C, C-1'), 126.4 (+, 1 C, C-5), 132.1 (+, 1 C, C-4'), 133.0 (o, 1 C, C-1), 141.7 (+, 1 C, C-6), 144.4 (+, 1 C, C-3'), 146.5 (o, 1 C, C-4), 148.6 (o, 1 C, C-2) ppm.

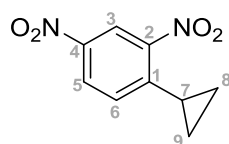
**<sup>15</sup>N-NMR** (61 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -6.8 (s, 1 N, N-2), -13.5 (s, 1 N, N-4) ppm.

**IR (ATR):** ν = 433, 535, 591, 603, 709, 764, 832, 970, 901, 935, 1011, 1077, 1149, 1234, 1406, 1571, 1715, 1824, 1987, 2165, 3098, 3165 cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI-MS 70eV): m/z = 234 (20) [M]<sup>+</sup>.

**HRMS** (EI 70 eV): m/z = gef. 234.0277 [M]<sup>+</sup> (ber. 234.0277 für [C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]<sup>+</sup>).

### 1-Cyclopropyl-2,4-dinitrobenzol **47**



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XIV durchgeführt, dazu wurden 0.042 g (0.5 mmol) Cyclopropylboronsäure **M** eingesetzt. Anschließend wurde ein gelber Feststoff isoliert. Die eingesetzten Katalysatoren und entsprechenden Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

**Tabelle 56:** Variierende Reaktionsbedingungen und Ausbeuten zum Produkt 1-Cyclopropyl-2,4-dinitrobenzol.

Lfd.-Nr.	Kat.	Auswaage [g]	Ausbeute [%]
1	<b>Kat. 2</b>	0.048	94
2	<b>Kat. 4</b>	0.029	56

**Mp.:** 108 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.10 (s, 1 H, H-7), 1.25 (s, 4 H, H-8, H-9), 7.33 (d,  $J_{H,H}$  = 9.7 Hz, 1 H, H-6), 8.45 (dd,  $J_{H,H}$  = 2.5 Hz,  $J_{H,H}$  = 9.7 Hz, 1 H, H-5), 9.08 (d,  $J_{H,H}$  = 2.5 Hz, 1 H, H-3) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.03 (+, 1 C, C-7), 29.7 (-, 2 C, C-8, C-9), 121.3 (+, 1 C, C-5), 121.9 (+, 1 C, C-6), 131.3 (+, 1 C, C-3), 140.4 (o, 1 C, C-1), 159.1 (o, 2 C, C-2, C-4) ppm.

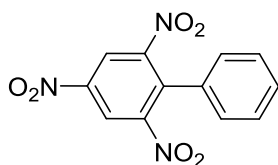
**IR (ATR):** ν = 403, 427, 446, 518, 577, 640, 678, 711, 743, 768, 819, 837, 850, 917, 927, 975, 1063, 1106, 1136, 1147, 1181, 1254, 1328, 1344, 1431, 1479, 1511, 1533, 1594, 1623, 1683, 1830, 1956, 2848, 2818, 2855, 3078, 3109, 3264 cm<sup>-1</sup>.

**HRMS** (EI, 70 eV): m/z = gef. 228.9839 [M<sup>+</sup>] (ber. 228.9829 für [C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+Na]<sup>+</sup>).

## 7.6 Versuche zu Kapitel 4.2.3

### Allgemeine Arbeitsvorschrift XV:

Zuerst werden 0.050 g (0.3 mmol) 1-Chlor-2,4,6-trinitrobenzol (**36**) unter Inertbedingungen in 8 mL Dioxan (*abs.*) gelöst und anschließend mit 10 mol-% Katalysator versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 5 Min. im Ultraschallbad entgast und im Anschluss 25 Min. bei RT gerührt. Nachfolgend werden 2 Äquivalente der entsprechenden Boronsäure, 0.500 g (4.7 mmol) Natriumcarbonat und 2 mL Wasser hinzugegeben. Dann wird das Reaktionsgemisch für 30 Min. bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wird das Reaktionsgemisch über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und säulenchromatographisch (PE:DCM = 1:3) aufgereinigt.

**2,4,6-Trinitro-1,1'-biphenyl (47)**

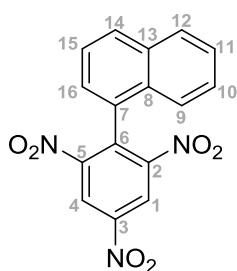
Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XV durchgeführt, dazu wurden 0.980 g (0.8 mmol) Phenylboronsäure **A** eingesetzt. Anschließend wurde ein gelber Feststoff isoliert. Die eingesetzten Katalysatoren und entsprechenden Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

**Tabelle 57:** Variierende Reaktionsbedingungen und Ausbeuten zum Produkt 2,4,6-Trinitro-1,1'-biphenyl (**47**).

Lfd.-Nr.	Kat.	Auswaage [g]	Ausbeute [%]
1	<b>Kat. 1</b>	0.046	54
2	<b>Kat. 2</b>	0.070	82

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.23-7.25 (m, 2 H), 7.37-7.38 (m, 3 H), 7.59 (s, 1 H), 8.59 (s, 1 H) ppm.<sup>lxxxiv</sup>

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 119.7 (+, 1 C), 126.6 (+, 2 C), 127.7 (+, 1 C), 129.1 (+, 2 C), 129.6 (+, 1 C), 133.3 (o, 1 C), 135.3 (o, 1 C), 142.3 (o, 1 C), 146.9 (o, 1 C), 149.1 (o, 1 C) ppm.

**1-(2,4,6-Trinitrophenyl)naphthalin (48)**

Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XV mit **Kat. 2** durchgeführt, dazu wurden 0.102 g (0.8 mmol) 1-Naphthylboronsäure **B** eingesetzt. Anschließend wurde ein gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 0.035 g (35%) isoliert.

**Mp.:** 145 °C.

<sup>lxxxiv</sup> Die Spektren stimmen mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[205]</sup> überein.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.26-7.28 (m, 1 H, H-15), 7.33-7.34 (m, 1 H, H-16), 7.47-7.49 (m, 1 H, H-10), 7.53-7.56 (m, 2 H, H-9, H-11), 7.93-7.94 (m, 1 H, H-12), 7.95-8.01 (m, 1 H, H-14), 8.98 (s, 2 H, H-1, H-4) ppm.<sup>lxxxv</sup>

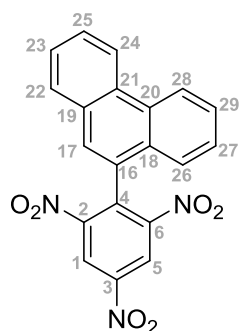
**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 121.8 (+, 2 C, C-1, C-4), 123.5 (+, 1 C, C-15), 125.1 (+, 1 C, C-9), 126.3 (+, 1 C, C-16), 126.5 (o, 1 C, C-7), 126.9 (+, 1 C, C-11), 127.9 (+, 1 C, C-10), 129.0 (+, 1 C, C-12), 130.6 (o, 1 C, C-8), 131.0 (+, 1 C, C-14), 133.3 (o, 1 C, C-13), 135.2 (o, 1 C, C-3), 147.4 (o, 1 C, C-6), 151.6 (o, 2 C, C-2, C-5) ppm.<sup>lxxxvi</sup>

**IR** (ATR):  $\nu$  = 456, 529, 572, 867, 966, 1054, 2131, 2161, 2201, 2234, 3236 cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  = 339.3 (100) [M]<sup>+</sup>.

**HRMS** (EI 70 eV):  $m/z$  = gef. 339.0491 [M]<sup>+</sup> (ber. 339.0491 für [C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>]<sup>+</sup>).

### 9-(2,4,6-Trinitrophenyl)phenanthren (49)



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XV mit **Kat. 2** durchgeführt, dazu wurden 0.113 g (0.8 mmol) 9-Phenanthrenboronsäure **C** eingesetzt. Anschließend wurde ein gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 0.025 g (21%) isoliert.

**Mp.**: 162 °C.

<sup>lxxxv</sup>a) Diese Verbindung ist im Zuge der Masterarbeit von LÜCKE entstanden.<sup>[150]</sup> b) Bei den aufgenommenen Spektren überlagerten sich einige Signale, die Signale unterschieden sich in der Verschiebung um < 0.5 ppm und 2 Hz.

<sup>lxxxvi</sup>a) Die NMR-Spektren wurden mit 10% NUS aufgenommen. b) Bei den aufgenommenen Spektren überlagerten sich einige Signale, so dass die Zuordnung u. U. fehlerhaft sein kann. Die Signale unterschieden sich in der Verschiebung um < 0.5 ppm und 2 Hz. c) Die Signallage der Kohlenstoffatome, welche direkt mit den Nitrogruppen benachbart sind, wurden mittels ACD/Labs® berechnet. Anhand der gemessenen Spektren <sup>13</sup>C und <sup>15</sup>N kann die Zuordnung nur abgeschätzt werden. Die berechneten und gemessenen Signale wurden miteinander verglichen und die oben angegebene Zuordnung gewählt.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.30-7.31 (m, 1 H, H-26), 7.53-7.56 (m, 1 H, H-27), 7.59 (s, 1 H, H-17), 7.64-7.67 (m, 1 H, H-24), 7.71-7.72 (m, 1 H, H-29), 7.73-7.77 (m, 1 H, H-25), 7.85-7.87 (m, 1 H, H-22), 8.72-8.73 (m, 1 H, H-23), 8.77-8.78 (m, 1 H, H-28), 9.02 (s, 2 H, H-1, H-5) ppm.<sup>lxxxvii</sup>

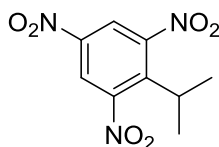
**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 122.1 (+, 2 C, C-1, C-5), 122.8 (o, 1 C, C-16), 123.5 (+, 1 C, C-28), 124.6 (+, 2 C, C-23, C-26), 125.9 (o, 1 C, C-19), 127.4 (+, 1 C, C-24), 127.55 (+, 1 C, C-27), 127.56 (+, 1 C, C-17), 127.6 (+, 1 C, C-29), 128.4 (+, 1 C, C-25), 129.2 (+, 1 C, C-22), 129.3 (o, 1 C, C-18), 130.33 (o, 1 C, C-20), 131.0 (o, 1 C, C-21), 135.3 (o, 1 C, C-4), 147.3 (o, 1 C, C-3), 151.6 (o, 2 C, C-2, C-6) ppm.<sup>lxxxviii</sup>

**IR** (ATR):  $\nu$  = 414, 433, 443, 535, 553, 590, 614, 784, 794, 868, 970, 1056, 1543, 1875, 1971, 2036, 2030, 2178, 2266, 3267 cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  = 389.2 (100) [M]<sup>+</sup>.

**HRMS** (EI, 70 eV):  $m/z$  = gef. 389.0648 [M]<sup>+</sup> (ber. 389.0648 für [C<sub>20</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>]<sup>+</sup>).

## 2-*iso*Propyl-1,3,5-trinitrobenzol (50)



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XV mit **Kat. 2** durchgeführt, dazu wurden 0.082 g (0.8mmol) *isi*Propylboronsäure **N** eingesetzt. Anschließend wurde ein gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 0.050 g (60%) isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.26 (d,  $J_{H,H}$  = 5.5 Hz, 6 H), 3.46 (sept.,  $J_{H,H}$  = 5.5 Hz, 1 H), 7.87 (s, 2 H) ppm.<sup>lxxxix</sup>

<sup>lxxxvii</sup> a) Diese Verbindung ist im Zuge der Masterarbeit von LÜCKE entstanden.<sup>[150]</sup> b) Bei den aufgenommenen Spektren überlagerten sich einige Signale, die Signale unterschieden sich in der Verschiebung um < 0.5 ppm und 2 Hz.

<sup>lxxxviii</sup> a) Die NMR-Spektren wurden mit 10% NUS aufgenommen. b) Bei den aufgenommenen Spektren überlagerten sich einige Signale, so dass die Zuordnung u. U. fehlerhaft sein kann. Die Signale unterschieden sich in der Verschiebung um < 0.5 ppm und 2 Hz. c) Die Signallage der Kohlenstoffatome, welche direkt mit den Nitrogruppen benachbart sind, wurden mittels ACD/Labs® berechnet. Anhand der gemessenen Spektren <sup>13</sup>C und <sup>15</sup>N kann die Zuordnung nur abgeschätzt werden. Die berechneten und gemessenen Signale wurden miteinander verglichen und die oben angegebene Zuordnung gewählt.

<sup>lxxxix</sup> Die NMR-Spektren stimmen mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[206]</sup> überein.

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 22.2 (+, 2 C), 29.0 (+, 1 C), 133.3 (+, 2 C), 142.3 (o, 1 C), 146.9 (o, 1 C), 149.1 (o, 2 C) ppm.

## 7.7 Versuche zu Kapitel 4.3.1

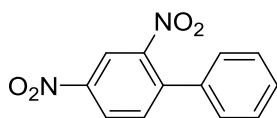
### Allgemeine Arbeitsvorschrift XVI:

Zuerst werden 0.050 g (0.2 mmol) 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (**35**) unter Inertbedingungen in 8 mL Dioxan (*abs.*) gelöst und anschließend mit 10 mol-% Katalysator versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 5 Min. im Ultraschallbad entgast und im Anschluss 25 Min. bei RT gerührt. Nachfolgend werden 2 Äquivalente der entsprechenden Boronsäure und 2 mL Wasser hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 30 Min. bei 70 °C gerührt. Die Reaktionslösung wird nach dem Abkühlen auf RT über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und säulenchromatographisch (PE:DCM = 3:1) aufgereinigt.

### Allgemeine Arbeitsvorschrift XVII:

Zuerst werden 0.075 g (0.2 mmol) 2,5-Dibrom-3,4-dinitrothiophen (**21**) unter Inertbedingungen in 8 mL Toluol (*abs.*) gelöst und anschließend mit 10 mol-% **Kat. 1** versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 5 Min. im Ultraschallbad entgast und im Anschluss 25 Min. bei RT gerührt. Nachfolgend werden 2 Äquivalente der entsprechenden Boronsäure, 0.318 g (1.5 mmol) Kaliumphosphat, 1 mL  $\text{CH}_3\text{COOH}$  und 2 mL Wasser hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 48 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wird das Reaktionsgemisch über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und säulenchromatographisch (PE:DCM = 1:3) aufgereinigt.

### 2,4-Dinitro-1,1'-biphenyl (**40**)



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XVI durchgeführt, dazu wurden 0.060 g (0.5 mmol) Phenylboronsäure **A** eingesetzt und ein gelber Feststoff isoliert. Die variierenden Reaktionsbedingungen und entsprechenden Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

**Tabelle 58:** Variierende Reaktionsbedingungen und Ausbeuten zum Produkt 2,4-Dinitro-1,1'-biphenyl (**40**).

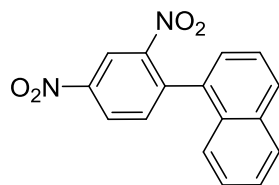
Lfd.- Nr.	Kat.	Zusatz	pH- Wert <sup>xc</sup>	Auswaagen [g]	Ausbeute [%]
1	<b>Kat. 1</b>	4.7 mmol Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	8.0	0.023	38
2	<b>Kat. 1</b>	nur Wasser	6.5	0.022	37
3	<b>Kat. 1</b>	4.7 mmol Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 17.0 mmol AcOH	5.7	0.055	91
4	<b>Kat. 1</b>	17.0 mmol AcOH	4.0	0.012	18
5	<b>Kat. 2</b>	4.7 mmol Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	8.0	0.059	99
6	<b>Kat. 2</b>	4.7 mmol Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 17.0 mmol AcOH	5.7	0.030	50
7	<b>Kat. 2</b>	4.7 mmol Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , ohne Wasser	--	0.005	< 10
8	<b>Kat. 2</b>	4.7 mmol Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 6.1 mmol NaOAc	8.1	0.060	> 99
9	<b>Kat. 2</b>	4.7 mmol Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 6.1 mmol NaOAc, 17 mmol AcOH	5.9	0.041	68
10	<b>Kat. 2</b>	4.7 mmol Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 6.1 mmol NaOAc, ohne Wasser	--	0.010	17
11	<b>Kat. 2</b>	6.1 mmol NaOAc	8.3	0.056	93
12	<b>Kat. 2</b>	6.1 mmol NaOAc, ohne Wasser	--	0.010	16
13	<b>Kat. 3</b>	4.7 mmol Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	8.0	0.047	78
14	<b>Kat. 3</b>	4.7 mmol Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 17.0 mmol AcOH	5.7	0.010	15
15	<b>Kat. 3</b>	17.0 mmol AcOH	4.0	0.010	15
16	<b>Kat. 4</b>	4.7 mmol Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	8.0	0.049	82
17	<b>Kat. 5</b>	4.7 mmol Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	8.0	0.049	81
18	<b>Kat. 5</b>	nur Wasser	6.7	0.037	61
19	<b>Kat. 5</b>	4.7 mmol Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 17 mmol AcOH	5.7	0.027	45
20	<b>Kat. 5</b>	17 mmol of AcOH	4.0	0.002	< 5
21	<b>Kat. 6</b>	4.7 mmol Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	8.0	0.036	60

**Mp.:** 110 °C (Lit.<sup>xc</sup> 110 °C).<sup>xc</sup> Bei den Reaktionsmedien ohne Wasser konnte kein pH-Wert bestimmt werden.<sup>xc</sup> Der Schmelzpunkt stimmt mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[203]</sup> überein.



**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.33-7.35 (m, 2 H), 7.45-7.67 (m, 3 H), 7.67 (d,  $J_{H,H}$  = 8.3 Hz, 1 H), 8.45 (dd,  $J_{H,H}$  = 8.3 Hz, 1 H), 8.69 (s, 1 H) ppm.<sup>xcii</sup>

### 1-(2,4-Dinitrophenyl)naphthalin (41)



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XVI durchgeführt, dazu wurden 0.085 g (0.5 mmol) 1-Naphthylboronsäure **B** eingesetzt. Es wurde ein gelber Feststoff isoliert. Die variierenden Reaktionsbedingungen und entsprechenden Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

**Tabelle 59:** Variierende Reaktionsbedingungen und Ausbeuten zum Produkt 1-(2,4-Dinitrophenyl)-naphthalin (**41**).

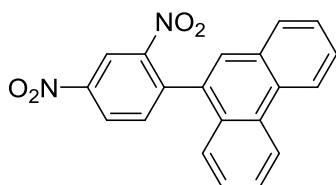
Lfd.-Nr.	Kat.	Zusatz	pH-Wert	Auswaage [g]	Ausbeute [%]
1	<b>Kat. 1</b>	4.7 mmol Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	8.2	0.023	32
2	<b>Kat. 1</b>	4.7 mmol Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 17 mmol AcOH	5.7	0.066	91
3	<b>Kat. 2</b>	4.7 mmol Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	8.2	0.069	95
4	<b>Kat. 2</b>	4.7 mmol Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 17 mmol AcOH	5.7	0.031	43
5	<b>Kat. 2</b>	17 mmol AcOH	4.0	0	0
6	<b>Kat. 8</b>	4.7 mmol Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	8.2	0.058	80 (8 h)
7	<b>Kat. 9</b>	4.7 mmol Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	8.2	0.065	89 (8 h)

**Mp.:** 116 °C (Lit. 116 °C).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.34-7.37 (m, 2 H), 7.43 (t,  $J_{H,H}$  = 6.7 Hz, 1 H), 7.52-7.56 (m, 2 H), 7.72 (d,  $J_{H,H}$  = 6.7 Hz, 1 H), 7.93-7.97 (m, 2 H), 8.53-8.55 (m, 1 H), 8.91 (d,  $J_{H,H}$  = 6.7 Hz, 1 H) ppm.<sup>xciii</sup>

<sup>xcii</sup> Das Spektrum stimmt mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[204]</sup> überein.

<sup>xciii</sup> Der Schmelzpunkt und das Spektrum stimmen mit den entsprechenden Literaturstellen<sup>[140,150]</sup> überein.

**9-(2,4-Dinitrophenyl)phenanthren (42)**

Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XVI durchgeführt, dazu wurden 0.110 g (0.5 mmol) 9-Phenanthrylboronsäure **C** eingesetzt. Anschließend wurde ein gelber Feststoff isoliert. Die variierenden Reaktionsbedingungen und entsprechenden Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

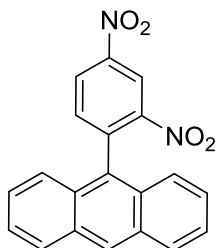
**Tabelle 60:** Variierende Reaktionsbedingungen und Ausbeuten zum Produkt 9-(2,4-Dinitrophenyl)-phenanthren (**42**).

Lfd.-Nr.	Kat.	Zusatz	pH-Wert	Auswaagen [g]	Ausbeute [%]
1	<b>Kat. 1</b>	4.7 mmol Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 17 mmol AcOH	5.7	0.077	91
2	<b>Kat. 2</b>	4.7 mmol Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	8.2	0.068	80
3	<b>Kat. 8</b>	4.7 mmol Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	8.2	0.066	78 (8 h)
4	<b>Kat. 9</b>	4.7 mmol Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	8.2	0.068	80 (8 h)

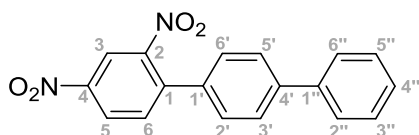
**Mp.:** 194 °C (Lit. 194 °C).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.38 (d,  $J_{H,H}$  = 7.7 Hz, 1 H), 7.52 (t,  $J_{H,H}$  = 6.7 Hz, 1 H), 7.62 (s, 1 H), 7.65 (t,  $J_{H,H}$  = 7.7 Hz, 1 H), 7.69-7.72 (m, 1 H), 7.72-7.73 (m, 1 H), 7.79 (d,  $J_{H,H}$  = 7.7 Hz, 1 H), 7.88 (d,  $J_{H,H}$  = 7.5 Hz, 1 H), 8.58 (d,  $J_{H,H}$  = 6.7 Hz, 1 H), 8.74 (d,  $J_{H,H}$  = 7.5 Hz, 1 H), 8.80 (d,  $J_{H,H}$  = 6.7 Hz, 1 H), 8.97 (s, 1 H) ppm.<sup>xciv</sup>

<sup>xciv</sup> Der Schmelzpunkt und das Spektrum stimmen mit den entsprechenden Literaturstellen<sup>[140,150]</sup> überein.

**9-(2,4-Dinitrophenyl)anthracen (43)**

Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XVI durchgeführt, dazu wurden 0.110 g (0.5 mmol) 9-Anthracylboronsäure **D** eingesetzt. Es konnte kein Produkt isoliert werden.

**2,4-Dinitro-1,1',4',1''-terphenyl (51)**

Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XVI durchgeführt, dazu wurden 0.098 g (0.5 mmol) 1-(4-Biphenyl)boronsäure **E** mit 10 mol-% **Kat. 1** versetzt. Zusätzlich wurden 0.5 g (4.7 mmol) Natriumcarbonat und 1 mL (17.0 mmol) Essigsäure hinzugefügt, wodurch die Reaktion bei einem pH-Wert von 5.7 durchgeführt wurde. Anschließend wurde ein gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 0.072 g (91%) isoliert.

**Mp.:** 154 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.41-7.42 (m, 3 H, H-2', H-6' H-4''), 7.47-7.49 (m, 2 H, H-3'', H-5''), 7.62 (d,  $J_{H,H}$  = 7.7 Hz, 2 H, H-2'', H-6''), 7.69-7.72 (m, 3 H, H-6, H-3', H-5'), 8.46 (dd,  $J_{H,H}$  = 7.7 Hz,  $J_{H,H}$  = 2.5 Hz, 1 H, H-5), 8.72 (d,  $J_{H,H}$  = 2.5 Hz 1 H, H-3) ppm.

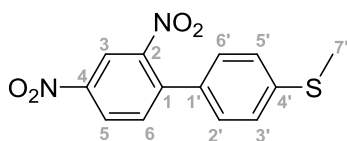
**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 119.7 (+, 1 C, C-3), 126.5 (+, 1 C, C-5), 127.1 (+, 2 C, C 6'', C-2''), 127.7 (+, 2 C, C-3', C-5'), 128.0 (+, 1 C, C-4''), 128.1 (+, 2 C, C-6', C-2'), 128.9 (+, 2 C, C-3'', C-5''), 133.1 (+, 1 C, C-6), 133.9 (o, 1 C, C-1'), 139.7 (o, 1 C, C-1''), 141.8 (o, 1 C, C-1), 142.4 (o, 1 C, C-4'), 146.8 (o, 1 C, C-4), 149.0 (o, 1 C, C-2) ppm.

**IR** (ATR):  $\nu$  = 666, 833, 1274, 1489, 1598, 3079 cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI-MS, 70 eV):  $m/z$  = 320.1 (100) [M]<sup>+</sup>.

**HRMS** (EI, 70 eV):  $m/z$  = gef. 320.0797  $[M]^+$  (ber. 320.0797 für  $[C_{18}H_{12}N_2O_4]^+$ ).

### 2,4-Dinitro-4'-methylthioether-1,1'-biphenyl (52)



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XVI durchgeführt, dazu wurden 0.082 g (0.5 mmol) 4-(Methylthio)phenylboronsäure **G** mit 10 mol% **Kat. 1** versetzt. Zusätzlich wurden 0.500 g (4.7 mmol) Natriumcarbonat und 1 mL (17.0 mmol) Essigsäure hinzugefügt, wodurch die Reaktion bei einem pH-Wert von 5.7 durchgeführt wurde. Anschließend wurde ein oranger Feststoff mit einer Ausbeute von 0.064 g (89%) isoliert.

**Mp.:** 111 °C.

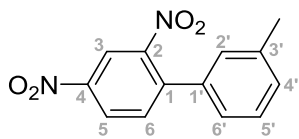
**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.51 (s, 3 H, H-7'), 7.24-7.26 (m, 2 H, H-2', H-6'), 7.29-7.30 (m, 2 H, H-3', H-5'), 7.65 (d,  $J_{H,H}$  = 7.4 Hz, 1 H, H-6), 8.42 (dd,  $J_{H,H}$  = 7.4 Hz,  $J_{H,H}$  = 2.5 Hz, 1 H, H-5), 8.66 (d,  $J_{H,H}$  = 2.5 Hz, 1 H, H-3) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 15.2 (+, 1 C, C-7'), 119.8 (+, 1 C, C-3), 126.3 (+, 2 C, C-3', H-5'), 126.6 (+, 1 C, C-5), 128.1 (+, 2 C, C-2', C-6'), 131.3 (o, 1 C, C-1'), 133.1 (+, 1 C, C-6), 141.5 (o, 1 C, C-4'), 141.7 (o, 1 C, C-1), 146.7 (o, 1 C, C-4), 150.0 (o, 1 C, C-2) ppm.

**IR** (ATR):  $\nu$  = 635, 770, 1148, 1515, 1556, 1814, 2863, 3071, 3088  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI-MS, 70 eV):  $m/z$  = 290.0 (100)  $[M]^+$ .

**HRMS** (EI, 70 eV):  $m/z$  = gef. 290.0361  $[M]^+$  (ber. 290.0361 für  $[C_{13}H_{10}N_2O_4S]^+$ ).

**2,4-Dinitro-1-(*m*-tolyl)benzol (53)**

Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XVI durchgeführt, dazu wurden 0.067 g (0.5 mmol) *m*-Tolylboronsäure **H** mit 10 mol% **Kat. 1** versetzt. Zusätzlich wurden 0.500 g (4.7 mmol) Natriumcarbonat und 1 mL (17.0 mmol) Essigsäure hinzugefügt, wodurch die Reaktion bei einem pH-Wert von 5.7 durchgeführt wurde. Anschließend wurde ein gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 0.034 g (53%) isoliert.

**Mp.:** 101 °C.

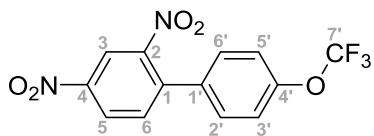
**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.41 (s, 3 H, H-7', CH<sub>3</sub>), 7.13-7.16 (m, 2 H, H-2', H-6'), 7.26-7.30 (m, 1 H, H-4'), 7.35-7.37 (m, 1 H, H-5'), 7.67 (d,  $J_{H,H}$  = 7.4 Hz, 1H, H-6), 8.44 (dd,  $J_{H,H}$  = 7.4 Hz,  $J_{H,H}$  = 2.5 Hz, 1 H, H-5), 8.68 (d,  $J_{H,H}$  = 2.5 Hz, 1 H, H-3) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 21.3 (+, 1 C, C-7'), 119.6 (+, 1 C, C-3), 124.7 (+, 1 C, C-6'), 126.3 (+, 1 C, C-5), 128.2 (+, 1 C, C-2'), 128.9 (+, 1 C, C-5'), 130.3 (+, 1 C, C-4'), 133.1 (+, 1 C, C-6), 135.1 (o, 1 C, C-1'), 138.9 (o, 1 C, C-3'), 142.3 (o, 1 C, C-1), 146.7 (o, 1 C, C-4), 149.0 (o, 1 C, C-2) ppm.

**IR** (ATR):  $\nu$  = 710, 763, 834, 907, 1100, 1342, 1516, 1593, 3071 cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI-MS, 70 eV):  $m/z$  = 258.0 (100) [M]<sup>+</sup>.

**HRMS** (EI, 70 eV):  $m/z$  = gef. 258.0641 [M]<sup>+</sup> (ber. 258.0641 für [C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>).

**2,4-Dinitro-4'-(trifluormethoxy)-1,1'-biphenyl (54)**

Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XVI durchgeführt, dazu wurden 0.102 g (0.5 mmol) [4-(Trifluormethoxy)phenyl]boronsäure **K** mit 10 mol-% **Kat. 1** versetzt. Zusätzlich wurden 0.500 g (4.7 mmol) Natriumcarbonat und 1 mL (17.0 mmol) Essigsäure hinzugefügt, wodurch die Reaktion bei einem pH-Wert von 5.7 durchgeführt wurde. Anschließend wurde ein gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 0.070 g (86%) isoliert.

**Mp.:** 122 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.32-7.34 (m, 2 H, H-2', H-6'), 7.37-7.40 (m, 2 H, H-3', H-5'), 7.67 (d,  $J_{H,H}$  = 7.4 Hz, 1 H, H-6), 8.48 (dd,  $J_{H,H}$  = 7.4 Hz,  $J_{H,H}$  = 2.5 Hz, 1 H, H-5), 8.75 (d,  $J_{H,H}$  = 2.5 Hz, 1 H, H-3) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 119.8 (+, 1 C, C-3), 120.3 (o, q,  $J_{C,F}$  = 262.5 Hz, 1 C, C-7'), 121.2 (+, 2 C, C-2', C-6'), 126.7 (+, 1 C, C-5), 129.5 (+, 2 C, C-3', C-5'), 133.2 (+, 1 C, C-6), 133.8 (o, 1 C, C-1'), 140.9 (o, 1 C, C-1), 147.2 (o, 1 C, C-4), 149.0 (o, 1 C, C-2), 150.1 (o, 1 C, C-4') ppm.

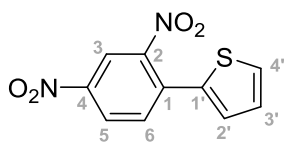
**<sup>19</sup>F-NMR** (377 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -58.27 (s, 3 F, CF<sub>3</sub>).

**IR** (ATR):  $\nu$  = 669, 860, 1075, 1159, 1250, 1420, 1527, 1602, 2873, 3103 cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI-MS, 70 eV):  $m/z$  = 328.0 (100) [M]<sup>+</sup>.

**HRMS** (EI, 70 eV):  $m/z$  = gef. 328.0529 [M]<sup>+</sup> (ber. 328.0529 für [C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>F<sub>3</sub>]<sup>+</sup>).

## 2-(2,4-Dinitrophenyl)thiophen (55)



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XVI durchgeführt, dazu wurden 0.063 g (0.5 mmol) 2-Thiophenboronsäure **L** mit 10 mol-% **Kat. 1** versetzt. Zusätzlich wurden 0.500 g (4.7 mmol) Natriumcarbonat und 1 mL (17.0 mmol) Essigsäure hinzugefügt, wodurch die Reaktion bei einem pH-Wert von 5.7 durchgeführt wurde. Anschließend wurde ein gelber Feststoff in einer Ausbeute von 0.058 g (94%) isoliert.

**Mp.:** 60 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.13-7.15 (s, 1 H, H-3'), 7.22-7.26 (m, 1 H, H-4'), 7.55 (d,  $J_{H,H}$  = 7.4 Hz, 1 H, H-2'), 7.77 (d,  $J_{H,H}$  = 7.4 Hz, 1 H, H-6), 8.39 (dd,  $J_{H,H}$  = 7.4 Hz,  $J_{H,H}$  = 2.5 Hz, 1 H, H-5), 8.56 (d,  $J_{H,H}$  = 2.5 Hz, 1 H, H-3) ppm.

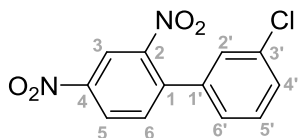
**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 119.5 (+, 1 C, C-3), 126.1 (+, 1 C, C-5), 128.5 (+, 1 C, C-3'), 128.7 (+, 1 C, C-4'), 129.4 (+, 1 C, C-2'), 132.9 (+, 1 C, C-6), 134.1 (o, 1 C, C-1'), 134.7 (o, 1 C, C-1), 146.5 (+, 1 C, C-4), 148.6 (+, 1 C, C-2) ppm.

**IR** (ATR):  $\nu$  = 641, 741, 973, 1268, 1341, 1593, 1690, 1942, 1981, 2860, 3094, 3110 cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI-MS 70 eV):  $m/z$  = 249.9 (100) [M]<sup>+</sup>.

**HRMS** (EI 70 eV):  $m/z$  = gef. 250.0048 [M]<sup>+</sup> (ber. 250.0048 für [C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S]<sup>+</sup>).

## 3'-Chlor-2,4-dinitro-1,1'-biphenyl (56)



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XVI durchgeführt, dazu wurden 0.077 g (0.5 mmol) 3-Chlorboronsäure **I** mit 10 mol-% **Kat. 1** versetzt. Zusätzlich wurden 0.500 g (4.7 mmol) Natriumcarbonat und 1 mL (17.0 mmol) Essigsäure hinzugefügt, wodurch

die Reaktion bei einem pH-Wert von 5.7 durchgeführt wurde. Anschließend wurde ein gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 0.036 g (52%) isoliert.

**Mp.:** 79 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.21-7.22 (m, 1 H, H-6'), 7.33-7.34 (m, 1 H, H-4'), 7.40-7.42 (m, 1 H, H-5'), 7.44-7.46 (m, 1 H, H-2') 7.66 (d,  $J_{H,H}$  = 7.4 Hz, 1 H, H-6), 8.47 (dd,  $J_{H,H}$  = 7.4 Hz,  $J_{H,H}$  = 2.5 Hz, 1 H, H-5), 8.74 (d,  $J_{H,H}$  = 2.5 Hz 1 H, H-3) ppm.

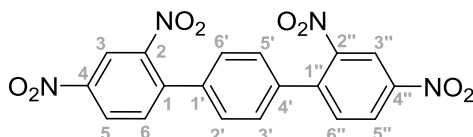
**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 119.9 (+, 1 C, C-3), 126.0 (+, 1 C, C-6'), 126.8 (+, 1 C, C-5), 127.8 (+, 1 C, C-4'), 129.7 (+, 1 C, C-2'), 130.4 (+, 1 C, C-5'), 133.3 (+, 1 C, C-6), 135.0 (o, 1 C, C-3'), 137.1 (o, 1 C, C-1'), 140.9 (o, 1 C, C-1), 147.3 (o, 1 C, C-4), 148.9 (o, 1 C, C-2) ppm.

**IR (ATR):**  $\nu$  = 667, 790, 1027, 1341, 1523, 1596, 2874, 3103 cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI-MS 70 eV):  $m/z$  = 277.9 (100) [M]<sup>+</sup>.

**HRMS** (EI 70 eV):  $m/z$  = gef. 278.0091 [M]<sup>+</sup> (ber. 278.0094 für [C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Cl]<sup>+</sup>).

### 2,2'',4,4''-Tetranitro-1,1',4',1'-terphenyl (57)



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XVI durchgeführt, dazu wurden 0.166 g (1.0 mmol) Phenyl-1,4-diboronsäure **O** mit 10 mol-% **Kat. 1** versetzt. Zusätzlich wurden 0.500 g (4.7 mmol) Natriumcarbonat und 1 mL (17.0 mmol) Essigsäure, wodurch die Reaktion bei einem pH-Wert von 5.7 durchgeführt wurde. Anschließend wurde ein gelber Feststoff in einer Ausbeute von 0.065 g (80%) isoliert.

**Mp.:** 93 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.57 (s, 4 H, H-2', H-3', H-5', H-6'), 7.92 (d,  $J_{H,H}$  = 7.7 Hz, 2 H, H-6, H-6''), 8.56 (dd,  $J_{H,H}$  = 7.7 Hz,  $J_{H,H}$  = 2.5 Hz, 2 H, H-5, H-5''), 8.83 (d,  $J_{H,H}$  = 2.5 Hz, 2 H, H-3, H-3'') ppm.<sup>xcv</sup>

<sup>xcv</sup> Diese Verbindung ist im Zuge der Bachelorarbeit von MUMMEL entstanden.<sup>[151]</sup>



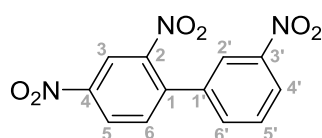
**$^{13}\text{C}$ -NMR** (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 120.3 (+, 2 C, C-6, C-6'), 127.7 (+, 2 C, C-5, C-5'), 129.0 (+, 4 C, C-2', C-3', C-5', C-6'), 134.1 (+, 2 C, C-3, C-3'), 136.6 (o, 2 C, C-1', C-4'), 140.5 (o, 2 C, C-1, C-1'), 147.5 (o, 2 C, C-4, C-4'), 149.0 (o, 2 C, C-2, C-2') ppm.

**IR** (ATR):  $\nu$  = 495, 572, 661, 740, 828, 900, 1004, 1079, 1259, 1339, 1512, 1596  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI-MS, 70 eV):  $m/z$  = 409.8 (25)  $[\text{M}]^+$ .

**HRMS** (EI, 70 eV):  $m/z$  = gef. 410.0505  $[\text{M}]^+$  (ber. 410.0499 für  $[\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_8]^+$ ).

### 2,3',4-Trinitro-1,1'-biphenyl (58)



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XVI durchgeführt, dazu wurden 0.083 g (0.5 mmol) 2-Nitrophenylboronsäure **Q** mit 10 mol-% **Kat. 1** versetzt. Zusätzlich wurden 0.500 g (4.7 mmol) Natriumcarbonat und 1 mL (17.0 mmol) Essigsäure hinzugefügt, wodurch die Reaktion bei einem pH-Wert von 5.7 durchgeführt wurde. Anschließend wurde ein gelber Feststoff in einer Ausbeute von 0.038 g (53%) isoliert.

**Mp.**: 132 °C.

**$^1\text{H}$ -NMR** (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.63-7.65 (m, 1 H, H-5'), 7.69 (dd,  $J_{H,H}$  = 8.9 Hz,  $J_{H,H}$  = 8.7 Hz, 2 H, H-4', H-6), 8.24-8.25 (m, 1 H, H-2'), 8.36 (d,  $J_{H,H}$  = 8.9 Hz, 1 H, H-6'), 8.56 (dd,  $J_{H,H}$  = 8.7 Hz,  $J_{H,H}$  = 2.5 Hz, 2 H, H-5), 8.87 (d,  $J_{H,H}$  = 2.5 Hz, 1 H, H-3) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 120.3 (+, 1 C, C-2'), 123.0 (+, 1 C, C-3), 124.3 (+, 1 C, C-6'), 127.2 (+, 1 C, C-5), 130.2 (+, 1 C, C-5'), 133.4 (+, 1 C, C-6), 133.7 (+, 1 C, C-4'), 137.2 (o, 1 C, C-1'), 139.9 (o, 1 C, C-1), 147.8 (o, 1 C, C-4), 148.5 (o, 1 C, C-3'), 148.8 (o, 1 C, C-2) ppm.

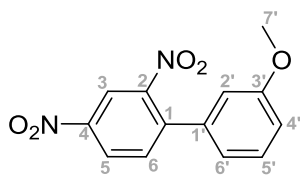
**$^{15}\text{N}$ -NMR** (61 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -9.9 (s, 1 N, N-3'), -10.3 (s, 1 N, N-2), -14.6 (s, 1 N, N-4) ppm.

**IR** (ATR):  $\nu$  = 430, 499, 661, 701, 777, 874, 1001, 1088, 1263, 1344, 1526, 1697, 1730, 1810, 2051, 2866, 2924, 3090  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI-MS, 70 eV):  $m/z$  = 288.9 (100)  $[\text{M}]^+$ .

**HRMS** (EI, 70 eV):  $m/z$  = gef. 289.0330  $[M]^+$  (ber. 289.0335 für  $[C_{13}H_{10}N_2O_4]^+$ ).

### 3'-Methoxy-2,4-dinitro-1,1'-biphenyl (**59**)



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XVI durchgeführt, dazu wurden 0.076 g (0.5 mmol) 3-Methoxyphenylboronsäure **R** mit 10 mol-% **Kat. 1** versetzt. Zusätzlich wurden 0.500 g (4.7 mmol) Natriumcarbonat und 1 mL (17.0 mmol) Essigsäure hinzugefügt, wodurch die Reaktion bei einem pH-Wert von 5.7 durchgeführt wurde. Anschließend wurde ein gelber Feststoff in einer Ausbeute von 0.044 g (65%) isoliert.

**MP.:** 135 °C.

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.71 (s, 3 H, H-7'), 6.95 (d,  $J_{H,H}$  = 8.0 Hz, 1 H, H-2'), 7.11-7.14 (m, 1 H, H-5'), 7.33-7.34 (m, 1 H, H-6'), 7.44-7.47 (m, 1 H, H-4'), 7.64 (d,  $J_{H,H}$  = 8.0 Hz, 1 H, H-6), 8.47 (dd,  $J_{H,H}$  = 8.0 Hz,  $J_{H,H}$  = 2.5 Hz, 1 H, H-5), 8.77 (d,  $J_{H,H}$  = 2.5 Hz, 1 H, H-3) ppm.

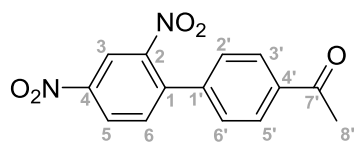
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 55.1 (+, 1 C, C-7'), 110.9 (+, 1 C, C-2'), 119.6 (+, 1 C, C-3), 121.6 (+, 1 C, C-5'), 125.0 (o, 1 C, C-1'), 126.9 (+, 1 C, C-5), 129.6 (+, 1 C, C-6'), 131.3 (+, 1 C, C-4'), 133.8 (+, 1 C, C-6), 139.4 (o, 1 C, C-1), 146.8 (o, 1 C, C-4), 149.6 (o, 1 C, C-2), 155.7 (o, 1 C, C-3') ppm.

**$^{15}\text{N-NMR}$**  (61 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -6.5 (s, 1 N, N-2), -11.8 (s, 1 N, N-4) ppm.

**IR (ATR):**  $\nu$  = 449, 498, 555, 614, 707, 759, 801, 810, 847, 932, 969, 1074, 1129, 1163, 1228, 1278, 1345, 1463, 1525, 1600, 1827, 1901, 1960, 1992, 2035, 2107, 2946, 3099  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI-MS 70 eV):  $m/z$  = 274.0 (100)  $[M]^+$ .

**HRMS** (ESI 70 eV):  $m/z$  = gef. 297.0468  $[M+\text{Na}]^+$  (ber. 297.0472 für  $[C_{13}H_{10}N_2O_5+\text{Na}]^+$ ).

**1-(2',4'-Dinitro-[1,1'-biphenyl]-4-yl)ethan-1-on (60)**

Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XVI durchgeführt, dazu wurden 0.082 g (0.5 mmol) 4-Acetylphenylboronsäure **S** mit 10 mol-% **Kat. 1** versetzt. Zusätzlich wurden 0.500 g (4.7 mmol) Natriumcarbonat und 1 mL (17.0 mmol) Essigsäure hinzugefügt, wodurch die Reaktion bei einem pH-Wert von 5.7 durchgeführt wurde. Anschließend wurde ein gelber Feststoff in einer Ausbeute von 0.052 g (73%) isoliert.

**Mp.:** 135 °C.

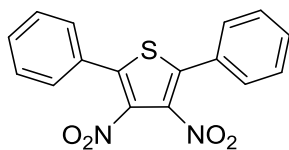
**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.65 (s, 3 H, H-8'), 7.43 (d,  $J_{H,H}$  = 8.0 Hz, 2 H, H-3', H-5'), 7.68 (d,  $J_{H,H}$  = 8.0 Hz, 1 H, H-6), 8.04-8.06 (m, 2 H, H-2', H-6'), 8.50 (dd,  $J_{H,H}$  = 8.0 Hz,  $J_{H,H}$  = 2.5 Hz, 1 H, H-5), 8.77 (d,  $J_{H,H}$  = 2.5 Hz, 1 H, H-3) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 26.7 (+, 1 C, C-8'), 120.0 (+, 1 C, C-3), 126.8 (+, 1 C, C-5), 128.1 (+, 2 C, C-3', C-5') 129.0 (+, 2 C, C-2', C-6'), 133.1 (+, 1 C, C-6), 137.6 (o, 1 C, C-1'), 139.9 (o, 1 C, C-1), 144.3 (o, 1 C, C-4'), 147.4 (o, 1 C, C-2), 148.9 (o, 1 C, C-4), 197.2 (o, 1 C, C-7') ppm.

**IR** (ATR):  $\nu$  = 403, 414, 517, 554, 616, 661, 739, 781, 830, 909, 959, 1004, 1068, 1083, 1147, 1272, 1347, 1414, 1433, 1566, 1626, 1670, 3071, 3107 cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI-MS, 70 eV):  $m/z$  = 286.0 (25) [M]<sup>+</sup>.

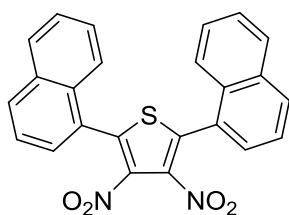
**HRMS** (ESI, 70 eV):  $m/z$  = gef. 309.0482 [M+Na]<sup>+</sup> (ber. 309.0487 für [C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Na]<sup>+</sup>).

**3,4-Dinitro-2,5-diphenylthiophen (22)**

Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XVII durchgeführt, dazu wurden 0.110 g (0.1 mmol) Phenylboronsäure **A** eingesetzt. Es konnte ein gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 0.055 g (75%) isoliert werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.53-7.60 (m, 10 H) ppm.<sup>xcvi</sup>

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 128.1 (o, 2 C), 129.0 (+, 4 C), 129.2 (+, 4 C), 130.8 (+, 2 C), 136.8 (o, 2 C), 140.8 (o, 2 C) ppm.

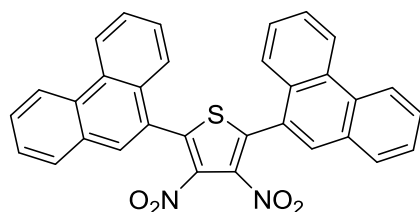
**2,5-Di(naphthalen-1-yl)-3,4-dinitrothiophen (23)**

Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XVII durchgeführt, dazu wurden 0.170 g (0.1 mmol) 1-Naphthylboronsäure **B** eingesetzt. Anschließend wurde ein gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 0.063 g (66%) isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.61-7.68 (m, 4 H), 7.75-7.77 (m, 2 H), 7.96-7.98 (m, 2 H), 8.03-8.06 (m, 2 H), 8.13-8.14 (m, 2 H), 8.58 (s, 1 H), 8.62 (s, 1 H) ppm.<sup>xcvii</sup>

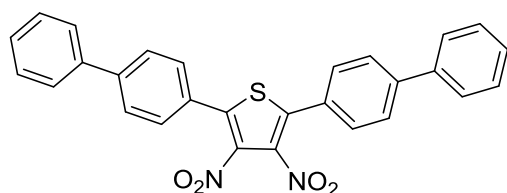
<sup>xcvi</sup> Die Spektren stimmen mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[198]</sup> überein.

<sup>xcvii</sup> Das Spektrum stimmt mit den entsprechenden Literaturstellen<sup>[135,168]</sup> überein.

**3,4-Dinitro-2,5-di(phenanthren-9-yl)thiophen (24)**

Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XVII durchgeführt, dazu wurden 0.260 g (1.2 mmol) 9-Phenanthrenboronsäure **C** eingesetzt. Anschließend wurde ein gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 0.062 g (52%) isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.68-7.73 (m, 4 H), 7.76-7.81 (m, 4 H), 7.87 (dd,  $J_{H,H}$  = 8.1 Hz,  $J_{H,H}$  = 0.9 Hz, 2 H), 7.97 (dt,  $J_{H,H}$  = 8.1 Hz,  $J_{H,H}$  = 0.9 Hz, 2 H), 8.00 (s, 2 H), 8.75-8.76 (m, 2 H), 8.80-8.82 (m, 2 H) ppm.<sup>xcviii</sup>

**2,5-Di([1,1'-biphenyl]-4-yl)-2,4-dinitrothiophen (26)**

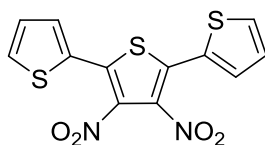
Die Reaktion wurde nach nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XVII durchgeführt, dazu wurden 0.112 g (0.57mmol) 1,1'-Biphenyl-4-boronsäure **E** eingesetzt und ein gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 0.047 g (44%) isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.40-7.44 (m, 2 H), 7.48-7.51 (m, 4 H), 7.61-7.65 (m, 8 H), 7.72-7.74 (m, 4 H) ppm.<sup>xcix</sup>

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 126.9 (o, 2 C), 127.2 (+, 4 C), 127.9 (+, 4 C), 128.2 (+, 2 C), 129.0 (+, 4 C), 129.5 (+, 4 C), 136.8 (o, 2 C), 139.6 (o, 2 C), 140.5 (o, 2 C), 143.8 (o, 2 C) ppm.

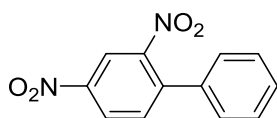
<sup>xcviii</sup> Das Spektrum stimmt mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[168]</sup> überein.

<sup>xcix</sup> Die Spektren stimmen mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[168]</sup> überein.

**3,4-Dinitro-2,2',5,5'-terthiophen (31)**

Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XVII durchgeführt, dazu wurden 0.078 g (0.1 mmol) Thiophenboronsäure **L** eingesetzt und ein gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 0.037 g (49%) isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.17-7.19 (m, 2 H), 7.54-7.56 (m, 2 H), 7.60-7.62 (m, 2 H) ppm.<sup>c</sup>

**7.8 Versuche zu Kapitel 4.3.2****2,4-Dinitro-1,1'-biphenyl (40)**

Zuerst wurden 0.050 g (0.2 mmol) 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (**35**) unter Inertbedingungen in 8 mL Dioxan (*abs.*) gelöst und mit 10 mol-% **Kat. 1** versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 5 Min. im Ultraschallbad entgast und im Anschluss 25 Min. bei RT gerührt. Nachfolgend wurden 0.060 g (0.5 mmol) Phenylboronsäure **A**, 0.500 g (4.7 mmol) Natriumcarbonat, 2 mL Wasser und eine definierte Menge der entsprechenden Säuren zugegeben. Die Reaktionen wurden bei einem pH-Wert von 5.7 durchgeführt. Das Reaktionsgemisch wurde 30 Min. bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde das Gemisch über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und säulenchromatographisch (PE:DCM = 3:1) aufgereinigt. Anschließend wurde ein gelber Feststoff isoliert. Die variierenden Reaktionsbedingungen und entsprechenden Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

<sup>c</sup> Das Spektrum stimmt mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[199]</sup> überein.

**Tabelle 61:** Variierende Reaktionsbedingungen und Ausbeuten zum Produkt 2,4-Dinitro-1,1'-biphenyl (**40**).

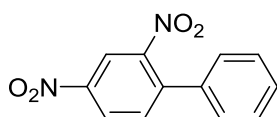
Lfd.-Nr.	Säure	Auswaage [g]	Ausbeute [%]
1	0.30 mL (8.0 mmol) Ameisensäure	0	0
2	2.00 mL (26.7 mmol) Propionsäure	0.054	90
3	2.00 mL (18.4 mmol) Pentansäure	0.053	89
4	0.075 g (0.8 mmol) Oxalsäure	0.039	65
5	0.090 g (0.5 mmol) Citronensäure wasserfrei	0.051	85
6	0.05 mL (1.0 mmol) Phosphorsäure	0.056	93
7	0.04 mL (0.8 mmol) Schwefelsäure	0.037	62
8	0.05 mL (1.6 mmol) Salzsäure	0.033	55
9	0.05 mL (0.8 mmol) Chlorsulfonsäure	0	0
10	0.020 g (0.1 mmol) Toluolsulfonsäure	0.051	85
11	1.000 g (8.2 mmol) Benzoesäure	0	0
12	1.000 g (8.2 mmol) Benzoesäure gelöst in 2.00 mL EtOH	0	0

**Mp.:** 110 °C (Lit.:110°C).<sup>ci</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.33-7.35 (m, 2 H), 7.45-7.67 (m, 3 H), 7.67 (d,  $J_{H,H}$  = 8.3 Hz, 1 H), 8.45 (dd,  $J_{H,H}$  = 8.3 Hz, 1 H), 8.69 (s, 1 H) ppm.<sup>cii</sup>

## 7.9 Versuche zu Kapitel 4.3.3

### 2,4-Dinitro-1,1'-biphenyl (**40**)



Zuerst wurden 0.050 g (0.2 mmol) 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (**35**) unter Inertbedingungen in 8 mL Dioxan (*abs.*) gelöst und mit 10 mol-% **Kat. 1** versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 5 Min. im Ultraschallbad entgast und im Anschluss 25 Min. bei RT gerührt. Nachfolgend wurden 0.060 g (0.5 mmol) Phenylboronsäure **A**, 1 mL (17.0 mmol) Essigsäure, 2 mL Wasser und eine definierte Menge der entsprechenden Base hinzugegeben. Die Reaktionen wurden bei einem pH-Wert von 5.7 durchgeführt. Die Mischung wurde 30 Min. bei 70 °C gerührt. Nach

<sup>ci</sup> Der Schmelzpunkt stimmt mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[203]</sup> überein.

<sup>cii</sup> Das Spektrum stimmt mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[204]</sup> überein.

dem Abkühlen auf RT wurde das Gemisch über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und säulenchromatographisch (PE:DCM = 3:1) aufgereinigt. Anschließend wurde ein gelber Feststoff isoliert. Die variierenden Reaktionsbedingungen und entsprechenden Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

**Tabelle 62:** Variierende Reaktionsbedingungen und Ausbeuten zum Produkt 2,4-Dinitro-1,1'-biphenyl (**40**).

Lfd.-Nr.	Base	Auswaage [g]	Ausbeute [%]
1	0.500 g (4.1 mmol) Natriumcarbonat	0.055	91
2	0.380 g (1.9 mmol) Kaliumphosphat	0	0
3	0.120 g (3.0 mmol) Natriumhydroxid	0	0
4	0.500 g (4.0 mmol) Natriumacetat	0.054	90

**Mp.:** 110 °C (Lit.:110°C).<sup>ciii</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.33-7.35 (m, 2 H), 7.45-7.67 (m, 3 H), 7.67 (d,  $J_{H,H}$  = 8.3 Hz, 1 H), 8.45 (dd,  $J_{H,H}$  = 8.3 Hz, 1 H), 8.69 (s, 1 H) ppm.<sup>civ</sup>

## 7.10 Versuche zu Kapitel 4.3.4

### Allgemeine Arbeitsvorschrift XVIII:

Unter Inertbedingungen werden zuerst 0.050 g (0.2 mmol) 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (**35**) in 8 mL Dioxan (*abs.*) gelöst und anschließend mit 10 mol-% Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylat (**14**) und 10 mol-% des entsprechenden Katalysators versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 5 Min. im Ultraschallbad entgast und im Anschluss 25 Min. bei RT gerührt. Nachfolgend werden 2 Äquivalente der entsprechenden Boronsäure, 0.500 g (4.7 mmol) Natriumcarbonat, 1 mL (17.0 mmol) Essigsäure und 2 mL Wasser zugegeben und die Mischung für 30 Min. bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wird das Gemisch über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und säulenchromatographisch (PE:DCM = 1:3) aufgereinigt.

### Allgemeine Arbeitsvorschrift XIX:

Es werden 0.075 g (0.2 mmol) 2,5-Dibrom-3,4-dinitrothiophen (**21**) unter Inertbedingungen in 8 mL Toluol (*abs.*) gelöst, mit 10 mol-% Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylat (**14**) und 10 mol-% des entsprechenden Katalysators versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 5 Min. im

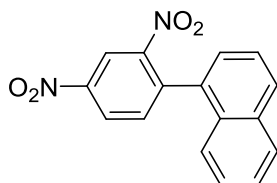
<sup>ciii</sup> Der Schmelzpunkt stimmt mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[203]</sup> überein.

<sup>civ</sup> Das Spektrum stimmt mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[204]</sup> überein.



Ultraschallbad entgast und im Anschluss 25 Min. bei RT gerührt. Nachfolgend werden 2 Äquivalente der entsprechenden Boronsäure, 0.318 g (1.5 mmol) Kaliumphosphat, 1 mL (17.0 mmol) Essigsäure und 2 mL Wasser zugegeben und das Reaktionsgemisch für 48 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wird das Reaktionsgemisch über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und säulenchromatographisch (PE:DCM = 1:3) aufgereinigt.

### 1-(2,4-Dinitrophenyl)naphthalin (41)



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XVIII durchgeführt, dazu wurden 0.085 g (0.5 mmol) 1-Naphthylboronsäure **B** eingesetzt. Anschließend wurde ein gelber Feststoff isoliert. Die variierenden Katalysatoren und entsprechenden Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

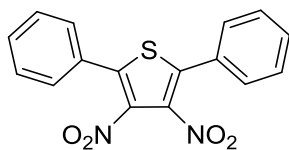
**Tabelle 63:** Variierende Reaktionsbedingungen und Ausbeuten zum Produkt 1-(2,4-Dinitrophenyl)-naphthalin (**41**).

Lfd.-Nr.	Kat.	Auswaage [g]	Ausbeute [%]
1	<b>Kat. 5</b>	0.033	45
2	<b>Kat. 6</b>	0.024	33
3	<b>Kat. 7</b>	0.043	60

**Mp.:** 116 °C (Lit. 116 °C).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.34-7.37 (m, 2 H), 7.43 (t,  $J_{H,H}$  = 6.7 Hz, 1 H), 7.52-7.56 (m, 2 H), 7.72 (d,  $J_{H,H}$  = 6.7 Hz, 1 H), 7.93-7.97 (m, 2 H), 8.53-8.55 (m, 1 H), 8.91 (d,  $J_{H,H}$  = 6.7 Hz, 1 H) ppm.<sup>cv</sup>

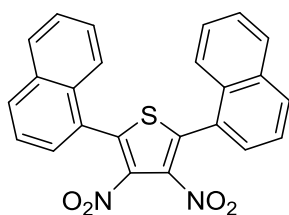
<sup>cv</sup> Der Schmelzpunkt und das Spektrum stimmen mit den entsprechenden Literaturstellen<sup>[140,150]</sup> überein.

**3,4-Dinitro-2,5-diphenylthiophen (22)**

Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XIX durchgeführt, dazu wurden 0.110 g (0.1 mmol) Phenylboronsäure **A** eingesetzt. Anschließend wurde ein gelber Feststoff in einer Ausbeute von 0.031 g (41%) isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.53-7.60 (m, 10 H) ppm.<sup>cvi</sup>

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 128.1 (o, 2 C), 129.0 (+, 4 C), 129.2 (+, 4 C), 130.8 (+, 2 C), 136.8 (o, 2 C), 140.8 (o, 2 C) ppm.

**2,5-Di(naphthalen-1-yl)-3,4-dinitrothiophen (23)**

Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XIX durchgeführt, dazu wurden 0.170 g (0.1 mmol) 1-Naphthylboronsäure **B** eingesetzt. Anschließend wurde ein gelber Feststoff isoliert. Die variierenden Katalysatoren und entsprechenden Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

**Tabelle 64:** Variierende Reaktionsbedingungen und Ausbeuten zum Produkt 2,5-Di(naphthalen-1-yl)-3,4-dinitrothiophen (**23**).

Lfd.-Nr.	Kat.	Auswaage [g]	Ausbeute [%]
1	<b>Kat. 5</b>	0.028	30
2	<b>Kat. 6</b>	0.024	25
3	<b>Kat. 7</b>	0.057	60

<sup>cvi</sup> Die Spektren stimmen mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[198]</sup> überein.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.61-7.68 (m, 4 H), 7.75-7.77 (m, 2 H), 7.96-7.98 (m, 2 H), 8.03-8.06 (m, 2 H), 8.13-8.14 (m, 2 H), 8.58 (s, 1 H), 8.62 (s, 1 H) ppm.<sup>cvii</sup>

## 7.11 Versuche zu Kapitel 4.3.5, Darstellung verschiedener Carboxylate

### Allgemeine Arbeitsvorschrift XX:

Eine definierte Menge der entsprechenden Carbonsäure wird in Ethanol gelöst. Die stöchiometrische Menge an Kaliumhydroxid wird ebenfalls in Ethanol gelöst und anschließend in die Carbonsäurelösung gegeben. Der entstehende Niederschlag wird abgetrennt und mit wenig kaltem Ethanol gewaschen. Das Produkt wird im Anschluss am Hochvakuum getrocknet.

### Allgemeine Arbeitsvorschrift XXI:

Eine definierte Menge des entsprechenden Carbonsäureesters wird in 20 mL demineralisierten Wasser suspendiert und mit 1 Äquivalent Lithiumhydroxid versetzt. Im Anschluss wird das Reaktionsgemisch für 1.5 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wird die wässrige Phase zur Trockne eingedampft und der Rückstand am Hochvakuum getrocknet.

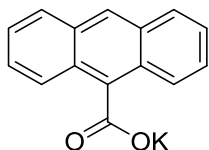
### Allgemeine Arbeitsvorschrift XXII<sup>cviii</sup>:

Unter Interbedingungen wird die entsprechende heterocyclische Verbindung in einer Reaktionsbombe mit 2.5 Äquivalenten Dimethylcarbonat für 24 h bei 90 °C gerührt. Im Anschluss wird der Niederschlag abgetrennt und dreimal mit 15 mL DCM, dreimal mit 15 mL Aceton und zweimal mit 15 mL Diethylether gewaschen. Das Produkt wird am Hochvakuum getrocknet.

---

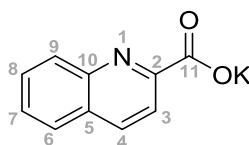
<sup>cvii</sup> Das Spektrum stimmt mit den entsprechenden Literaturstellen<sup>[135,168]</sup> überein.

<sup>cviii</sup> Die Synthese orientiert sich an der Vorschrift von HOLBREY *et al.*<sup>[207]</sup>

**Kaliumanthracen-9-carboxylat (61)**

Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XX durchgeführt, dazu wurden 2.490 g (11.2 mmol) 9-Anthracencarbonsäure und 0.630 g (11.2 mmol) Kaliumhydroxid eingesetzt. Anschließend wurde ein rot-brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 2.900 g (> 99%) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 7.36-7.44 (m, 4 H), 7.98 (d,  $J_{H,H}$  = 8.6 Hz, 2 H), 8.18 (d,  $J_{H,H}$  = 8.6 Hz, 2 H), 8.30 (s, 1 H) ppm.<sup>cix</sup>

**Kaliumchinolin-2-carboxylat (62)**

Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XX durchgeführt, dazu wurden 3.610 g (20.8 mmol) 2-Chinolincarbonsäure und 1.170 g (20.5 mmol) Kaliumhydroxid eingesetzt. Anschließend wurde ein weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 4.370 g (> 99%) erhalten.

**Mp.:** 237 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 7.43 (t,  $J_{H,H}$  = 6.8 Hz, 1 H, H-7), 7.60 (t,  $J_{H,H}$  = 6.8 Hz, 1 H, H-8), 7.65 (d,  $J_{H,H}$  = 8.5 Hz, 1 H, H-9), 7.68 (d,  $J_{H,H}$  = 8.6 Hz, 1 H, H-6), 7.78 (d,  $J_{H,H}$  = 8.5 Hz, 1 H, H-4), 8.16 (d,  $J_{H,H}$  = 8.6 Hz, 1 H, H-3) ppm.<sup>cx</sup>

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 120.3 (+, 1 C, C-7), 126.2 (+, 1 C, C-6), 127.9 (+, 1 C, C-8), 128.2 (+, 1 C, C-9), 128.4 (o, 1 C, C-5), 131.5 (+, 1 C, C-4), 140.2 (+, 1 C, C-3), 143.5 (o, 1 C, C-10), 152.4 (o, 1 C, C-2), 162.4 (o, 1 C, C-11) ppm.

<sup>cix</sup> Das Spektrum stimmt mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[208]</sup> überein.

<sup>cx</sup> Die Verbindung ist bereits bekannt, es wurden jedoch bisher nur UV/VIS- und IR-Spektren veröffentlicht.<sup>[209]</sup>

**IR** (ATR):  $\nu = 426, 530, 624, 800, 866, 947, 1107, 1117, 1168, 1242, 1335, 1422, 1503, 1597, 1615, 2011, 2059, 3035, 3297 \text{ cm}^{-1}$ .

**IR** (KBr, 20 °C):  $\nu = 626, 660, 701, 733, 748, 775, 790, 803, 854, 869, 889, 949, 973, 1018, 1106, 1144, 1169, 1214, 1297, 1337, 1389, 1422, 1461, 1503, 1559, 1614, 1687, 1947, 3003, 3036, 3059, 3294, 3398 \text{ cm}^{-1}$ .

**IR** (KBr, 50 °C):  $\nu = 626, 701, 733, 748, 774, 790, 802, 853, 868, 889, 949, 973, 1018, 1106, 1144, 1169, 1214, 1297, 1337, 1389, 1422, 1461, 1503, 1559, 1617, 1687, 1947, 2282, 2348, 3002, 3036, 3058, 3297, 3394 \text{ cm}^{-1}$ .

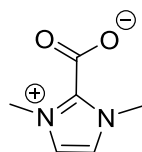
**IR** (KBr, 100 °C):  $\nu = 626, 733, 774, 791, 801, 853, 868, 888, 949, 1017, 1106, 1144, 1169, 1212, 1297, 1336, 1388, 1422, 1461, 1502, 1558, 1613, 1687, 1946, 2282, 2349, 2403, 3001, 3036, 3058, 3301 \text{ cm}^{-1}$ .

**IR** (KBr, 150 °C):  $\nu = 625, 643, 735, 794, 851, 888, 949, 1016, 1106, 1143, 1168, 1211, 1297, 1335, 1389, 1421, 1461, 1501, 1558, 1612, 1687, 1842, 2348, 3000, 3036, 3661 \text{ cm}^{-1}$ .

**IR** (KBr, 200 °C):  $\nu = 625, 644, 735, 774, 793, 851, 888, 948, 1016, 1105, 1143, 1168, 1210, 1296, 1334, 1388, 1420, 1461, 1500, 1557, 1611, 1686, 1942, 2348, 3036, 3660 \text{ cm}^{-1}$ .

**HRMS** (EI, 70 eV):  $m/z = \text{gef. } 233.9930 [M]^+$ . (ber. 233.9928 für  $[C_{10}H_6NO_2K+Na^+]^+$ ).

### 1,3-Dimethylimidazolium-2-carboxylat (63)



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XXII durchgeführt, dazu wurden 6 mL (6.09 g, 75.3 mmol) 1-Methyl-1*H*-imidazol (*abs.*) und 9 mL (9.63 g, 106.8 mmol) Dimethylcarbonat eingesetzt. Anschließend wurde ein weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 9.120 g (87%) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta = 3.99 \text{ (s, 6 H)}, 7.37 \text{ (s, 2 H) ppm.}^{\text{cxi}}$

<sup>cxi</sup> Das Spektrum stimmt mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[210]</sup> überein.

**IR** (KBr, 20 °C):  $\nu = 622, 651, 703, 750, 795, 828, 979, 1008, 1038, 1103, 1175, 1191, 1247, 1327, 1372, 1414, 1432, 1441, 1514, 1578, 1653, 2343, 2646, 2821, 2977, 310, 3153, 3426 \text{ cm}^{-1}$ .

**IR** (KBr, 50 °C):  $\nu = 621, 651, 704, 750, 794, 828, 980, 1007, 1038, 1102, 1175, 1247, 1325, 1414, 1431, 1513, 1577, 1654, 2344, 2645, 2977, 3105, 3151, 3430 \text{ cm}^{-1}$ .

**IR** (KBr, 100 °C):  $\nu = 638, 665, 693, 777, 806, 911, 1016, 1083, 1131, 1176, 1232, 1278, 1312, 1352, 1405, 1463, 1515, 1656, 1991, 2340, 2360, 2632, 2744, 2923, 3066, 3118, 3152, 3420 \text{ cm}^{-1}$ .

**IR** (KBr, 150 °C):  $\nu = 663, 1080, 1232, 1285, 1379, 1422, 1458, 1516, 1677, 1722, 2339, 2930, 3117, 3696 \text{ cm}^{-1}$ .

**IR** (KBr, 250 °C):  $\nu = 620, 797, 819, 838, 1103, 1172, 1246, 1328, 1385, 1514, 1574, 1646, 3167, 2335, 2362, 3105 \text{ cm}^{-1}$ .

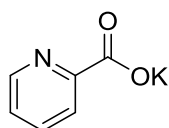
**Raman** (20 °C):  $\nu = 65, 81, 144, 289, 387, 562, 617, 753, 797, 911, 1044, 1102, 1234, 1277, 1327, 1336, 1381, 1427, 1437, 1487, 1655, 1797, 2040, 2967, 3016, 3030, 3107 \text{ cm}^{-1}$ .

**Raman** (50 °C):  $\nu = 64, 142, 286, 368, 386, 415, 616, 752, 795, 1043, 1101, 1325, 1426, 1486, 1655, 2964, 3015, 3106 \text{ cm}^{-1}$ .

**Raman** (100 °C):  $\nu = 65, 143, 226, 285, 310, 386, 411, 616, 752, 795, 1043, 1101, 1324, 1334, 1426, 1457, 1485, 1656, 2816, 2965, 3015, 3105, 3155 \text{ cm}^{-1}$ .

**Raman** (150 °C):  $\nu = 65, 125, 144, 223, 282, 386, 413, 616, 751, 793, 1023, 1039, 1091, 1101, 1322, 1426, 1485, 1658, 2970, 3026, 3105 \text{ cm}^{-1}$ .

### Kaliumpicolinat (64)



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XX durchgeführt, dazu wurden 3.000 g (24.4 mmol) Picolinsäure und 1.360 g (24.3 mmol) Kaliumhydroxid eingesetzt. Anschließend wurde ein weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 3.880 g (> 99%) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 7.48-7.52 (m, 1 H), 7.87-7.94 (m, 2 H), 8.53-8.54 (m, 1 H) ppm.<sup>cxii</sup>

**IR** (KBr, 20 °C):  $\nu$  = 620, 704, 742, 751, 840, 959, 994, 1044, 1086, 1143, 1167, 1229, 1254, 1285, 1393, 1421, 1564, 1584, 1611, 1857, 1915, 1950, 1982, 2920, 2998, 3045, 3431 cm<sup>-1</sup>.

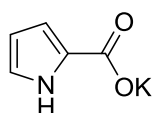
**IR** (KBr, 50 °C):  $\nu$  = 620, 705, 741, 750, 840, 959, 994, 1044, 1086, 1142, 1166, 1229, 1253, 1284, 1393, 1421, 1563, 1584, 1611, 1856, 1915, 1949, 1981, 2348, 2920, 2998, 2044, 3420 cm<sup>-1</sup>.

**IR** (KBr, 100 °C):  $\nu$  = 620, 698, 705, 741, 749, 840, 900, 958, 994, 1044, 1085, 1142, 1166, 1228, 1253, 1284, 1391, 1421, 1562, 1583, 1610, 1855, 1947, 2348, 2919, 2997, 3044 cm<sup>-1</sup>.

**IR** (KBr, 150 °C):  $\nu$  = 620, 698, 705, 741, 839, 900, 957, 994, 1043, 1085, 1142, 1166, 1227, 1253, 1284, 1390, 1421, 1561, 1582, 1609, 1853, 1945, 2348, 2997, 3044 cm<sup>-1</sup>.

**IR** (KBr, 200 °C):  $\nu$  = 620, 698, 706, 740, 839, 899, 956, 993, 1043, 1084, 1141, 1165, 1226, 1252, 1284, 1389, 1561, 1582, 1609, 1851, 1943, 2996, 3043 cm<sup>-1</sup>.

### Kalium-1*H*-pyrrol-2-carboxylat (65)



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XX durchgeführt, dazu wurden 5.040 g (45.4 mmol) 1*H*-Pyrrolcarbonsäure und 2.500 g (45.5 mmol) Kaliumhydroxid eingesetzt. Anschließend wurde ein weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 6.690 g (>99%) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 6.25-6.26 (m, 1 H), 6.77-6.79 (m, 1 H), 6.99-7.00 (m, 1 H) ppm.<sup>cxiii</sup>

**IR** (KBr, 20 °C):  $\nu$  = 734, 784, 797, 837, 884, 946, 1027, 1077, 1107, 1138, 1203, 1378, 1427, 1450, 1558, 1651, 2339, 1360, 2991, 3116, 3253, 3401 cm<sup>-1</sup>.

<sup>cxii</sup> Das Spektrum stimmt mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[211]</sup> überein.

<sup>cxiii</sup> Das Spektrum stimmt mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[212]</sup> überein.

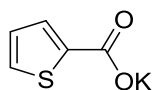
**IR** (KBr, 50 °C):  $\nu = 605, 671, 680, 689, 731, 765, 782, 839, 855, 884, 948, 1027, 1077, 1106, 1138, 1202, 1378, 1428, 1450, 1557, 1652, 2361, 2992, 3117, 3256, 3403 \text{ cm}^{-1}$ .

**IR** (KBr, 100 °C):  $\nu = 670, 688, 730, 782, 797, 822, 839, 848, 856, 884, 948, 1026, 1076, 1106, 1137, 1202, 1377, 1427, 1450, 1557, 1652, 2341, 2360, 2990, 3117, 3264, 3404 \text{ cm}^{-1}$ .

**IR** (KBr, 150 °C):  $\nu = 646, 670, 688, 729, 838, 848, 855, 833, 948, 1026, 1076, 1007, 1136, 1200, 1376, 1426, 1450, 1557, 2341, 2360, 2955, 3117, 3270, 3406 \text{ cm}^{-1}$ .

**IR** (KBr, 200 °C):  $\nu = 667, 731, 396, 882, 1026, 1075, 1107, 1189, 1377, 1424, 1450, 1557, 2337, 2361, 3116, 3409, 3628, 3730 \text{ cm}^{-1}$ .

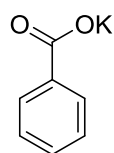
### Kaliumthiophen-2-carboxylat (66)



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XX durchgeführt, dazu wurden 3.000 g (23.4 mmol) Thiophen-2-carbonsäure und 1.310 g (23.3 mmol) Kaliumhydroxid eingesetzt. Anschließend wurde ein beiger Feststoff mit einer Ausbeute von 3.850 g (> 99%) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta = 7.10\text{-}7.13$  (m, 1 H),  $7.56\text{-}7.57$  (m, 2 H) ppm.<sup>cxiv</sup>

### Kaliumbenzoat (67)



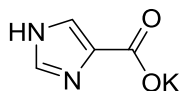
Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XX durchgeführt, dazu wurden 4.290 g (35.1 mmol) Benzoesäure und 1.970 g (35.2 mmol) Kaliumhydroxid eingesetzt. Anschließend wurde ein beiger Feststoff mit einer Ausbeute von 5.590 g (> 99%) erhalten.

<sup>cxiv</sup> Das Spektrum stimmt mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[213]</sup> überein.



**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 9.92-9.96 (m, 2 H), 10.00-10.02 (m, 1 H), 10.34 (d,  $J_{H,H}$  = 8.6 Hz, 2 H) ppm.<sup>cxv</sup>

**Kalium-1*H*-imidazol-4-carboxylat (69)**



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XX durchgeführt, dazu wurden 1.740 g (15.5 mmol) Imidazol-3-carbonsäure und 0.870 g (15.5 mmol) Kaliumhydroxid eingesetzt. Anschließend wurde ein weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 2.330 g (> 99%) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 7.55 (s, 1 H), 8.04 (s, 1 H) ppm.<sup>cxvi</sup>

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 123.5 (+, 1 C), 131,6 (+, 1 C), 135.6 (o, 1 C), 166.7 (o, 1 C) ppm.

**IR** (KBr, 20 °C):  $\nu$  = 642, 790, 803, 866, 963, 1018, 1096, 1110, 1156, 1172, 1212, 1231, 1251, 1296, 1389, 1415, 1461, 1586, 1636, 1985, 2341, 2361, 2602, 2691, 2793, 2981, 3124, 3181, 3400 cm<sup>-1</sup>.

**IR** (KBr, 50 °C):  $\nu$  = 642, 790, 803, 839, 864, 964, 1011, 1109, 1171, 1211, 1251, 1286, 1389, 1415, 1460, 1497, 1562, 1587, 1635, 1726, 1981, 2604, 2696, 2793, 2978, 3125, 3419 cm<sup>-1</sup>.

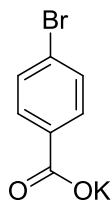
**IR** (KBr, 100 °C):  $\nu$  = 642, 789, 802, 863, 964, 1010, 1108, 1170, 1210, 1251, 1294, 1388, 1415, 1459, 1586, 1635, 1725, 1985, 2602, 2793, 2978, 3124 cm<sup>-1</sup>.

**IR** (KBr, 150 °C):  $\nu$  = 641, 789, 802, 839, 862, 964, 1003, 1108, 1169, 1209, 1251, 1294, 1387, 1414, 1458, 1584, 1634, 1980, 2595, 2811, 2976, 3124 cm<sup>-1</sup>.

**IR** (KBr, 200 °C):  $\nu$  = 641, 789, 802, 839, 861, 964, 1107, 1168, 1208, 1250, 1293, 1386, 1414, 1457, 1585, 1634, 1991, 2596, 2813, 2971, 3124 cm<sup>-1</sup>.

<sup>cxv</sup> Das Spektrum stimmt mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[214]</sup> überein.

<sup>cxvi</sup> Die Spektren stimmen mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[215]</sup> überein.

**Kalium-4-brombenzoat (72)**

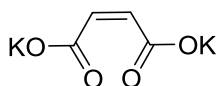
Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XX durchgeführt, dazu wurden 3.050 g (15.2 mmol) 4-Brombenzoesäure und 0.840 g (14.9 mmol) Kaliumhydroxid eingesetzt. Anschließend wurde ein weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 3.600 g (> 99%) erhalten.

**Mp.:** 324 °C (Zers.).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, D<sub>2</sub>O): δ = 7.61 (d,  $J_{H,H}$  = 8.6 Hz, 2 H), 7.73 (d,  $J_{H,H}$  = 8.6 Hz, 2 H) ppm.<sup>cxvii</sup>

**IR** (ATR): ν = 452, 523, 684, 767, 888, 978, 1011, 1089, 1104, 1174, 1277, 1300, 1384, 1462, 1541, 1585, 1915, 2180, 2875, 2958, 3299 cm<sup>-1</sup>.

**HRMS** (EI, 70 eV): m/z = 260.8924 [M+Na]<sup>+</sup> (ber. 260.8924 für [C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>BrKO<sub>2</sub>+Na<sup>+</sup>]<sup>+</sup>).

**Kaliummaleat (74)**

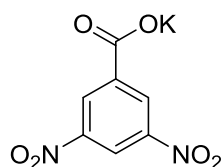
Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XX durchgeführt, dazu wurden 3.000 g (25.8 mmol) Malonsäure und 2.900 g (51.8 mmol) Kaliumhydroxid eingesetzt. Anschließend wurde ein weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 4.950 g (> 99%) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, D<sub>2</sub>O): δ = 6.12 (s, 2 H) ppm.<sup>cxviii</sup>

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, D<sub>2</sub>O): δ = 132.1 (+, 2 C), 173.7 (o, 2 C) ppm.

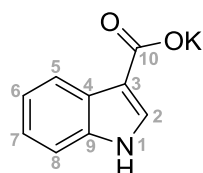
<sup>cxvii</sup> Die Spektren stimmen mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[216]</sup> überein.

<sup>cxviii</sup> Das Spektrum stimmt mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[217]</sup> überein.

**Kalium-3,5-dinitrobenzoat (75)**

Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XX durchgeführt, dazu wurden 3.000 g (14.1 mmol) 3,5-Dinitrobenzoesäure und 0.790 g (14.6 mmol) Kaliumhydroxid eingesetzt. Anschließend wurde ein gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 3.500 g (> 99%) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 8.95-8.96 (m, 2 H), 9.13-9.14 (m, 1 H) ppm.<sup>cxix</sup>

**Kalium-1*H*-indol-3-carboxylat (76)<sup>cxx</sup>**

Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XX durchgeführt, dazu wurden 3.000 g (18.5 mmol) Indolcarbonsäure und 1.040 g (18.6 mmol) Kaliumhydroxid eingesetzt. Anschließend wurde ein beiger Feststoff mit einer Ausbeute von 3.670 g (>99%) erhalten.

**Mp.:** 211 °C (Decarb.), 216 °C (Zers.).

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  = 4.87 (br. s, 1 H, H-1), 6.96 (quin,  $J_{H,H}$  = 6.6 Hz, 2 H, H-6, H-7), 7.37 (d,  $J_{H,H}$  = 6.6 Hz, 1 H, H-8), 7.72 (s, 1 H, H-2), 8.22 (d,  $J_{H,H}$  = 6.6 Hz, 1 H, H-5) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  = 112.0 (+, 1 C, C-8), 115.9 (o, 1 C, C-9), 119.5 (+, 1 C, C-6), 120.9 (+, 1 C, C-7), 122.1 (+, 1 C, C-5), 127.8 (o, 1 C, C-4), 129.9 (+, 1 C, C-2), 137.0 (o, 1 C, C-3), 170.0 (o, 1 C, C-10) ppm.

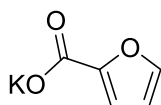
**IR** (ATR):  $\nu$  = 408, 510, 595, 755, 851, 1002, 1146, 1278, 1324, 1403, 1424, 1510, 1577, 3049, 3270, 3413 cm<sup>-1</sup>.

<sup>cxix</sup> Das Spektrum stimmt mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[218]</sup> überein.

<sup>cxx</sup> Das Molekül ist bekannt, es wurden jedoch bisher keine spektroskopischen Daten publiziert.<sup>[219]</sup>

**HRMS** (EI, 70 eV):  $m/z$  = gef. 221.9937  $[M-Li+Na]^+$  (ber. 221.9928 für  $[C_6H_6NO_2-Li+Na]^+$ ).

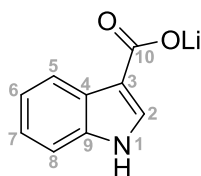
### Kalium-furan-2-carboxylat (78)



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XX durchgeführt, dazu wurden 5.100 g (45.5 mmol) 2-Furancarbonsäure und 2.600 g (46.3 mmol) Kaliumhydroxid eingesetzt. Anschließend wurde ein weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 6.550 g (96%) erhalten.

**$^1H$ -NMR** (400 MHz,  $D_2O$ ):  $\delta$  = 6.54-6.55 (m, 1 H), 6.99-7.00 (m, 1 H), 7.59 (s, 1 H) ppm.<sup>cxxi</sup>

### Kalium-1*H*-indol-3-carboxylat (79)



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XXI durchgeführt, dazu wurden 2.000 g (11.4 mmol) 1*H*-Indol-3-carbonsäureethylester und 0.270 g (11.3 mmol) Lithiumhydroxid eingesetzt. Anschließend wurde ein weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 1.350 g (65%) erhalten.

**Mp.:** 210 °C (Decarb.), 215 °C (Zers.).

**$^1H$ -NMR** (600 MHz,  $DMSO-d_6$ ):  $\delta$  = 4.87 (br. s, 1 H, H-1), 6.96 (quin,  $J_{H,H}$  = 6.6 Hz, 1 H, H-6, H-7), 7.37 (d,  $J_{H,H}$  = 6.6 Hz, 1 H, H-8), 7.72 (s, 1 H, H-2), 8.22 (d,  $J_{H,H}$  = 6.6 Hz, 1 H, H-5) ppm.

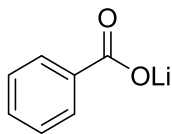
**$^{13}C$ -NMR** (150 MHz,  $DMSO-d_6$ ):  $\delta$  = 112.0 (+, 1 C, C-8), 115.9 (o, 1 C, C-9), 119.5 (+, 1 C, C-6), 120.9 (+, 1 C, C-7), 122.1 (+, 1 C, C-5), 127.8 (o, 1 C, C-4), 129.9 (+, 1 C, C-2), 137.0 (o, 1 C, C-3), 170.0 (o, 1 C, C-10) ppm.

**IR** (ATR):  $\nu$  = 408, 510, 595, 755, 851, 1002, 1146, 1278, 1324, 1403, 1424, 1510, 3049, 3270, 3391  $cm^{-1}$ .

<sup>cxxi</sup> Das Spektrum stimmt mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[212]</sup> überein.

**HRMS** (EI, 70 eV):  $m/z$  = gef. 221.9937  $[M-Li+Na]^+$  (ber. 221.9928 für  $[C_6H_6NO_2-Li+Na]^+$ ).

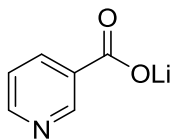
### Lithiumbenzoat (80)



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XXI durchgeführt, dazu wurden 2.000 g (13.3 mmol) Benzoesäureethylester und 0.320 g (13.4 mmol) Lithiumhydroxid eingesetzt. Anschließend wurde ein weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 1.990 g (95%) erhalten.

**$^1H$ -NMR** (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 7.28-7.36 (m, 3 H), 7.94-7.97 (m, 2 H) ppm.<sup>cxxii</sup>

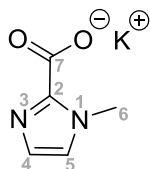
### Lithiumnicotinat (81)



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XXI durchgeführt, dazu wurden 2.000 g (14.5 mmol) Nicotinsäuremethylester und 0.320 g (13.4 mmol) Lithiumhydroxid eingesetzt. Anschließend wurde ein weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 2.010 g (96%) erhalten.

**$^1H$ -NMR** (400 MHz,  $D_2O$ ):  $\delta$  = 7.48-7.52 (m, 1 H), 7.87-7.94 (m, 2 H), 8.53-8.54 (m, 1 H) ppm.<sup>cxxiii</sup>

### Kalium-1-methylimidazol-2-carboxylat (82)



<sup>cxxii</sup> Das Spektrum stimmt mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[220]</sup> überein.

<sup>cxxiii</sup> Das Spektrum stimmt mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[211]</sup> überein.

Zuerst wurden 1.000 g (9.08 mmol) 1-Methylimidazol-2-carboxaldehyd in 3 mL demineralisiertem Wasser gelöst und vorsichtig mit 3 mL Wasserstoffperoxidlösung (30%) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei RT gerührt und das Wasser im Anschluss entfernt. Die Carbonsäure wurde in einer Ausbeute von 1.090 g (8.64 mmol, 95%) erhalten. Die Carbonsäure wurde direkt mit 0.600 g (10.69 mmol) Kaliumhydroxid in Methanol nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XX umgesetzt. Anschließend wurde ein weißer Feststoff in einer Ausbeute von 1.410 g (99%) erhalten.

**Mp.:** 297 °C (Zers.).

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 3.75 (s, 1 H, H-6), 6.84 (s, 1 H, H-4), 6.97 (s, 1 H, H-5) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 34.9 (+, 1 C, C-6), 124.7 (+, 1 C, C-5), 126.4 (+, 1 C, C-4), 143.3 (o, 1 C, C-2), 165.9 (o, 1 C, C-7) ppm.

**IR** (ATR):  $\nu$  = 417, 525, 663, 812, 882, 920, 1044, 1093, 1172, 1335, 1402, 1436, 1511, 1575, 1604, 2960, 3011, 3104, 3124 cm<sup>-1</sup>.

**IR** (KBr, 20 °C):  $\nu$  = 629, 663, 704, 736, 818, 921, 1044, 1080, 1140, 1172, 1282, 1338, 1405, 1441, 1475, 1511, 1607, 2356, 2961, 3012, 3101, 3123, 3423 cm<sup>-1</sup>.

**IR** (KBr, 50 °C):  $\nu$  = 631, 664, 704, 735, 813, 863, 920, 1099, 1260, 1281, 1339, 1349, 1409, 1440, 1475, 1510, 1607, 1944, 2341, 2360, 2499, 2662, 2905, 2963, 3101, 3123, 3421, 3701 cm<sup>-1</sup>.

**IR** (KBr, 100 °C):  $\nu$  = 629, 664, 704, 735, 818, 862, 920, 1023, 1092, 1139, 1170, 1261, 1281, 1338, 1403, 1439, 1473, 1510, 1606, 2341, 2360, 2963, 3014, 3101, 3123 cm<sup>-1</sup>.

**IR** (KBr, 150 °C):  $\nu$  = 664, 703, 734, 818, 920, 1019, 1090, 1139, 1170, 1262, 1280, 1337, 1404, 1438, 1472, 1508, 1606, 2341, 2360, 2962, 3014, 3101, 3124 cm<sup>-1</sup>.

**Raman** (20 °C):  $\nu$  = 124, 704, 741, 820, 921, 1081, 1093, 1131, 1171, 1283, 1341, 1443, 1625, 2954, 3011, 3101, 3124 cm<sup>-1</sup>.

**Raman** (50 °C):  $\nu$  = 123, 203, 644, 703, 740, 819, 920, 1043, 1090, 1093, 1141, 1170, 1283, 1340, 1442, 1478, 1624, 2953, 3013, 3101, 3124 cm<sup>-1</sup>.

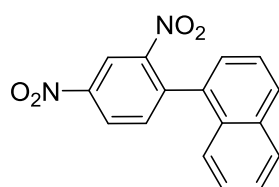
**Raman** (100 °C):  $\nu = 122, 301, 426, 664, 703, 739, 819, 920, 1043, 1079, 1091, 1140, 1170, 1282, 1340, 1441, 1478, 1623, 2955, 3012, 3101, 3124 \text{ cm}^{-1}$ .

**Raman** (150 °C):  $\nu = 122, 199, 427, 664, 703, 737, 819, 920, 1042, 1079, 1140, 1169, 1281, 1339, 1440, 1476, 1622, 2958, 3014, 3101, 3125 \text{ cm}^{-1}$ .

**HRMS** (EI, 70 eV):  $m/z = \text{gef. } 149.0319 [\text{M-Li+Na}]^+ (\text{ber. } 149.0323 \text{ für } [\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2\text{-Li+Na}]^+)$ .

## 7.12 Versuche zu Kapitel 4.3.5, Vergleichsreaktionen

### 1-(2,4-Dinitrophenyl)naphthalin (41)



Zuerst wurden 0.050 g (0.2 mmol) 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (**35**) unter Inertbedingungen in 8 mL Dioxan (*abs.*) gelöst und mit 10 mol-% Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> sowie 10 mol-% des entsprechenden Carboxylats **14-18** bzw. **61-82** versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 5 Min. im Ultraschallbad entgast und im Anschluss 25 Min. bei RT gerührt. Nachfolgend wurden 0.085 g (0.5 mmol) 1-Naphthylboronsäure **B**, 0.500 g (4.7 mmol) Natriumcarbonat, 2 mL (17.0 mmol) Essigsäure und 2 mL Wasser zugegeben und das Reaktionsgemisch für 30 Min. bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und säulenchromatographisch (PE:DCM = 3:1) aufgereinigt. Anschließend wurde ein gelber Feststoff erhalten. Die variierenden Carboxylate und die entsprechenden Ausbeuten sind in der nachfolgenden Tabelle dargestellt.

**Tabelle 65:** Variierende Reaktionsbedingungen und Ausbeuten zum Produkt 1-(2,4-Dinitrophenyl)-naphthalin (**41**).

Lfd.-Nr.	Carboxylat	Auswaage [g]	Ausbeute [%]
1	<b>14</b>	0.066	91
2	<b>15</b>	0	0
3	<b>16</b>	0.037	52
4	<b>17</b>	0.035	48
5	<b>18</b>	0.030	42
7	<b>61</b>	0.015	20

Fortsetzung Tabelle 65			
Lfd.-Nr.	Carboxylat	Auswaage [g]	Ausbeute [%]
8	<b>62</b>	0.050	68
9	<b>63</b>	0.048	66
10	<b>64</b>	0.044	60
11	<b>65</b>	0.041	56
12	<b>66</b>	0	0
13	<b>67</b>	0.030	41
14	<b>68</b>	0	0
15	<b>69</b>	0.043	59
16	<b>70</b>	0.020	28
17	<b>71</b>	0.015	21
18	<b>72</b>	0.033	45
19	<b>73</b>	0.007	<10
20	<b>74</b>	0.014	19
21	<b>75</b>	0.026	35
22	<b>76</b>	0.029	40
23	<b>77</b>	0.011	15
24	<b>78</b>	0.036	49
25	<b>79</b>	0.031	42
26	<b>80</b>	0.033	45
27	<b>81</b>	0.049	67

**Mp.:** 116 °C (Lit. 116 °C).

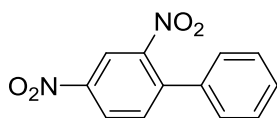
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.34-7.37 (m, 2 H), 7.43 (t,  $J_{H,H}$  = 6.7 Hz, 1 H), 7.52-7.56 (m, 2 H), 7.72 (d,  $J_{H,H}$  = 6.7 Hz, 1 H), 7.93-7.97 (m, 2 H), 8.53-8.55 (m, 1 H), 8.91 (d,  $J_{H,H}$  = 6.7 Hz, 1 H) ppm.<sup>cxxiv</sup>

<sup>cxxiv</sup> Der Schmelzpunkt und das Spektrum stimmen mit den entsprechenden Literaturstellen<sup>[140,150]</sup> überein.



### 7.13 Versuche zu Kapitel 4.3.6

#### 2,4-Dinitro-1,1'-biphenyl (**40**)



Zuerst wurden 0.050 g (0.2 mmol) 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (**35**) unter Inertbedingungen in 8 mL Lösungsmittel (*abs.*) gelöst und mit 10 mol-% **Kat. 1** versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 5 Min. im Ultraschallbad entgast und im Anschluss 25 Min. bei RT gerührt. Nachfolgend wurden 0.060 g (0.5 mmol) Phenylboronsäure **A**, 0.500 g (4.1 mmol) Natriumcarbonat, 1 mL (17.0 mmol) Essigsäure und 2 mL Wasser hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 Min. bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und säulenchromatographisch (PE:DCM = 3:1) aufgereinigt. Anschließend wurde ein gelber Feststoff isoliert. Die variierenden Lösungsmittel und entsprechenden Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

**Tabelle 66:** Variierende Reaktionsbedingungen und Ausbeuten zum Produkt 2,4-Dinitro-1,1'-biphenyl (**40**).

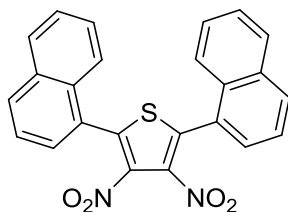
Lfd.-Nr.	Lösungsmittel	Auswaage [g]	Ausbeute [%]
1	1,4-Dioxan	0.055	91
2	Toluol	0	0
3	1,2-Dichlorethan	0.027	45
4	3-Pentanon	0.036	60

**Mp.:** 110 °C (Lit.:110°C).<sup>cxxv</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.33-7.35 (m, 2 H), 7.45-7.67 (m, 3 H), 7.67 (d,  $J_{H,H}$  = 8.3 Hz, 1 H), 8.45 (dd,  $J_{H,H}$  = 8.3 Hz,  $J_{H,H}$  = 2.1 Hz, 1 H), 8.69 (d,  $J_{H,H}$  = 2.1 Hz, 1 H) ppm.<sup>cxxvi</sup>

<sup>cxxv</sup> Der Schmelzpunkt stimmt mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[203]</sup> überein.

<sup>cxxvi</sup> Das Spektrum stimmt mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[204]</sup> überein.

**2,5-Di(naphthalen-1-yl)-3,4-dinitrothiophen (23)**

Zuerst wurden 0.075 g (0.2 mmol) 2,5-Dibrom-3,4-dinitrothiophen (**21**) unter Inertbedingungen in 8 mL Lösungsmittel (*abs.*) gelöst und mit 10 mol-% **Kat. 1** versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 5 Min. im Ultraschallbad entgast und im Anschluss 25 Min. bei RT gerührt. Nachfolgend wurden 0.170 g (0.1 mmol) 1-Naphthylboronsäure **B**, 0.308 g (1.8 mmol) Kaliumphosphat 1 mL (17.0 mmol) Essigsäure und 2 mL Wasser hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 48 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und säulenchromatographisch (PE:DCM 1:3) aufgereinigt. Anschließend wurde ein gelber Feststoff isoliert. Die variierenden Lösungsmittel und entsprechenden Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

**Tabelle 67:** Variierende Reaktionsbedingungen und Ausbeuten zum Produkt 2,5-Di(naphthalen-1-yl)-3,4-dinitrothiophen (**23**).

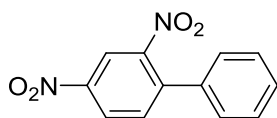
Lfd.-Nr.	Lösungsmittel	Auswaage [g]	Ausbeute [%]
1	1,4-Dioxan	0	0
2	Toluol	0.078	80
3	1,2-Dichlorethan	0.042	43
4	3-Pentanon	0.063	65

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.61-7.68 (m, 4 H), 7.75-7.77 (m, 2 H), 7.96-7.98 (m, 2 H), 8.03-8.06 (m, 2 H), 8.13-8.14 (m, 2 H), 8.58 (s, 1 H), 8.62 (s, 1 H) ppm.<sup>cxxvii</sup>

<sup>cxxvii</sup> Das Spektrum stimmt mit den entsprechenden Literaturstellen<sup>[135,168]</sup> überein.

## 7.14 Versuche zu Kapitel 4.3.7

### 2,4-Dinitro-1,1'-biphenyl (**40**)



Unter Inertbedingungen wurden zuerst 1 Äquivalent 1-Halogen-2,4-dinitrobenzol (**35**, **83** bzw. **84**) in 8 mL Dioxan (*abs.*) gelöst und anschließend mit 10 mol-% **Kat. 1** versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 5 Min. im Ultraschallbad entgast und im Anschluss 25 Min. bei RT gerührt. Nachfolgend wurden 0.060 g (0.5 mmol) Phenylboronsäure **A**, 0.500 g (4.7 mmol) Natriumcarbonat, 2 mL Wasser, sowie 1 mL (17.0 mmol) Essigsäure zugegeben und die Mischung für 30 Min. bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wird das Gemisch über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und säulenchromatographisch (PE:DCM = 1:3) aufgereinigt. Anschließend wurde ein gelber Feststoff isoliert. Die variierenden Halogenide und entsprechenden Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

**Tabelle 68:** Variierende Reaktionsbedingungen und Ausbeuten zum Produkt 2,4-Dinitro-1,1'-biphenyl (**40**).

Lfd.-Nr.	Halogenverbindung	Auswaage [g]	Ausbeute [%]
1	0.050 g (0.25 mmol) 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol ( <b>35</b> )	0.055	91
2	0.060 g (0.24 mmol) 1-Brom-2,4-dinitrobenzol ( <b>83</b> )	0.051	85
3	0.070 g (0.25 mmol) 1-Iod-2,4-dinitrobenzol ( <b>84</b> )	0	0

**Mp.:** 110 °C (Lit.<sup>cxxviii</sup> 110 °C)

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.33-7.35 (m, 2 H), 7.45-7.67 (m, 3 H), 7.67 (d, *J*<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 1 H), 8.45 (dd, *J*<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, *J*<sub>H,H</sub> = 2.1 Hz, 1 H), 8.69 (d, *J*<sub>H,H</sub> = 2.1 Hz, 1 H) ppm.<sup>cxxix</sup>

<sup>cxxviii</sup> Der Schmelzpunkt stimmt mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[203]</sup> überein.

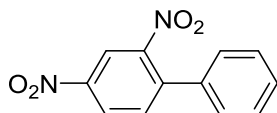
<sup>cxxix</sup> Das Spektrum stimmt mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[204]</sup> überein.

## 7.15 Versuche zu Kapitel 4.3.8

### Allgemeine Arbeitsvorschrift XXIII:

Unter Inertbedingungen werden zuerst 0.050 g (0.2 mmol) 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (**35**) in 8 mL Dioxan (*abs.*) gelöst und anschließend mit 5 mol-% bzw. 1 mol-% **Kat. 2** versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 5 Min. im Ultraschallbad entgast und im Anschluss 25 Min. bei RT gerührt. Nachfolgend werden 2 Äquivalente der entsprechenden Boronsäure, 0.500 g (4.7 mmol) Natriumcarbonat und 2 mL Wasser hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 30 Min. bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wird das Reaktionsgemisch über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und anschließend säulenchromatographisch (PE:DCM = 1:3) aufgereinigt.

### 2,4-Dinitro-1,1'-biphenyl (**40**)



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XXIII durchgeführt, dazu wurden 0.060 g (0.5 mmol) Phenylboronsäure **A** eingesetzt. Anschließend wurde ein gelber Feststoff isoliert. Die variierenden Reaktionsbedingungen und entsprechenden Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

**Tabelle 69:** Variierende Reaktionsbedingungen und Ausbeuten zum Produkt 2,4-Dinitro-1,1'-biphenyl (**40**).

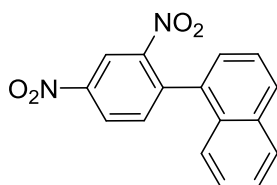
Lfd.-Nr.	Kat.-Konz. [mol-%]	Auswaage [g]	Ausbeute [%]
1	1.0	0.059	99
2	5.0	0.059	99

**Mp.:** 110 °C (Lit.<sup>cxxx</sup> 110 °C).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.33-7.35 (m, 2 H), 7.45-7.67 (m, 3 H), 7.67 (d, *J*<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 1 H), 8.45 (dd, *J*<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, *J*<sub>H,H</sub> = 2.1 Hz, 1 H), 8.69 (d, *J*<sub>H,H</sub> = 2.1 Hz, 1 H) ppm.<sup>cxxxi</sup>

<sup>cxxx</sup> Der Schmelzpunkt stimmt mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[203]</sup> überein.

<sup>cxxxi</sup> Das Spektrum stimmt mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[204]</sup> überein.

**1-(2,4-Dinitrophenyl)naphthalin (41)**

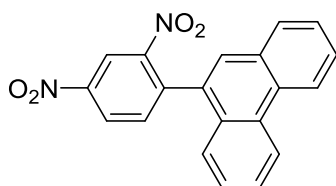
Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XXIII durchgeführt, dazu wurden 0.085 g (0.5 mmol) 1-Naphthylboronsäure **B** eingesetzt. Anschließend wurde ein gelber Feststoff isoliert. Die variierenden Reaktionsbedingungen und entsprechenden Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

**Tabelle 70:** Variierende Reaktionsbedingungen und Ausbeuten zum Produkt 1-(2,4-Dinitrophenyl)-naphthalin (**41**).

Lfd.-Nr.	Kat.-Konz. [mol-%]	Auswaage [g]	Ausbeute [%]
1	1.0	0.069	95
2	5.0	0.070	96

**Mp.:** 116 °C (Lit. 116 °C).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.34-7.37 (m, 2 H), 7.43 (t,  $J_{H,H}$  = 6.7 Hz, 1 H), 7.52-7.56 (m, 2 H), 7.72 (d,  $J_{H,H}$  = 6.7 Hz, 1 H), 7.93-7.97 (m, 2 H), 8.53-8.55 (m, 1 H), 8.91 (d,  $J_{H,H}$  = 6.7 Hz, 1 H) ppm.<sup>cxxxii</sup>

**9-(2,4-Dinitrophenyl)phenanthren (42)**

Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XXIII durchgeführt, dazu wurden 0.110 g (0.5 mmol) 9-Phenanthrylboronsäure **C** eingesetzt. Anschließend wurde ein gelber Feststoff isoliert. Die variierenden Reaktionsbedingungen und entsprechenden Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

<sup>cxxxii</sup> Der Schmelzpunkt und das Spektrum stimmen mit den entsprechenden Literaturstellen<sup>[140,150]</sup> überein.

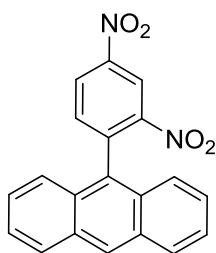
**Tabelle 71:** Variierende Reaktionsbedingungen und Ausbeuten zum Produkt 9-(2,4-Dinitrophenyl)-phenanthren (**42**).

Lfd.-Nr.	Kat.-Konz. [mol-%]	Auswaage [g]	Ausbeute [%]
1	1.0	0.068	80
2	5.0	0.072	85

**Mp.:** 194 °C (Lit. 194 °C).

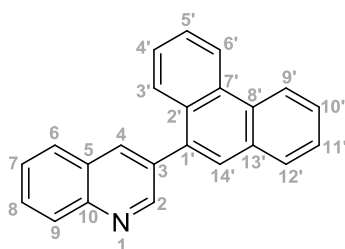
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.38 (d,  $J_{H,H}$  = 7.7 Hz 1 H), 7.52 (t,  $J_{H,H}$  = 6.7 Hz, 1 H), 7.62 (s, 1 H), 7.65 (t,  $J_{H,H}$  = 7.7 Hz, 1 H), 7.69-7.72 (m, 1 H), 7.72-7.73 (m, 1 H), 7.79 (d,  $J_{H,H}$  = 7.7 Hz, 1 H), 7.88 (d,  $J_{H,H}$  = 7.5 Hz, 1 H), 8.58 (d,  $J_{H,H}$  = 6.7 Hz, 1 H), 8.74 (d,  $J_{H,H}$  = 7.5 Hz, 1 H), 8.80 (d,  $J_{H,H}$  = 6.7 Hz, 1 H), 8.97 (s, 1 H) ppm.<sup>cxxxiii</sup>

### 9-(2,4-Dinitrophenyl)-anthracen (**44**)



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XXIII durchgeführt, dazu wurden 0.110 g (0.5 mmol) 9-Anthracylboronsäure **D** eingesetzt. Es konnte kein Produkt isoliert werden.

### 3-(Phenanthren-9-yl)chinolin (**86**)



0.410 g (2.0 mmol) 3-Bromchinolin (**85**) wurden unter Inertbedingungen in 10 mL Toluol (*abs.*) gelöst und mit **Kat. 2** versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 5 Min. im Ultraschallbad entgast und im Anschluss 25 Min. bei RT gerührt. Nachfolgend wurden 0.488 g (2.2 mmol)

<sup>cxxxiii</sup> Der Schmelzpunkt und das Spektrum stimmen mit den entsprechenden Literaturstellen<sup>[140,150]</sup> überein.

9-Phenanthrylboronsäure **C**, 0.848 g (4.0 mmol) Kaliumphosphat und 2 mL Wasser hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 48 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und säulenchromatographisch (PE:EE = 10:1) aufgereinigt. Anschließend wurde ein brauner Feststoff isoliert. Die variierenden Katalysatorkonzentrationen und entsprechenden Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

**Tabelle 72:** Variierende Reaktionsbedingungen und Ausbeuten zum Produkt 3-(Phenanthren-9-yl)chinolin (**86**).

Lfd.-Nr.	Kat.-Konz. [mol-%]	Auswaage [g]	Ausbeute [%]
1	10.0	0.580	95
2	5.0	0.550	90
3	1.0	0.525	86
4	0.5	0.501	82
5	0.2	0.122	20
6	0.1	0	0

**Mp.:** 95.6 °C.

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.54-7.57 (m, 1 H, H-4'), 7.66-7.61 (m, 2 H, H-7, H-11'), 7.72-7.69 (m, 2 H, H-5', H-10'), 7.77-7.78 (m, 1 H, H-14'), 7.79-7.81 (m, 1 H, H-8), 7.86-7.88 (m, 1 H, H-3'), 7.89-7.94 (m, 2 H, H-6, H-12'), 8.23-8.24 (m, 1 H, H-9), 8.31-8.32 (m, 1 H, H-4), 8.74-8.76 (m, 1 H, H-9'), 8.80-8.82 (m, 1 H, H-6'), 9.11-9.12 (m, 1 H, H-2) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 122.8 (+, 1 C, C-9'), 123.3 (+, 1 C, C-6'), 126.5 (+, 1 C, C-3'), 127.0 (+, 2 C, C-4', C-5'), 127.2 (+, 2 C, C-7, C-11'), 127.3 (+, 1 C, C-10'), 128.0 (o, 1 C, C-5), 128.1 (+, 1 C, C-6), 128.9 (+, 2 C, C-12', C-14'), 129.5 (+, 1 C, C-9), 129.8 (+, 1 C, C-8), 130.4 (o, 1 C, C-8'), 130.9 (o, 1 C, C-7'), 131.0 (o, 1 C, C-2'), 137.4 (o, 1 C, C-13'), 133.9 (o, 1 C, C-3), 135.1 (o, 1 C, C-1'), 136.4 (+, 1 C, C-4), 147.6 (o, 1 C, C-10), 152.1 (+, 1 C, C-2) ppm.

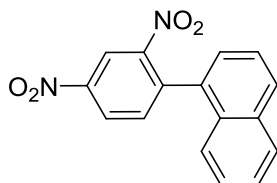
**IR** (ATR):  $\nu$  = 511, 655, 723, 743, 787, 952, 998, 1123, 1143, 1162, 1192, 1222, 1264, 1301, 1336, 1353, 1384, 1413, 1432, 1449, 1488, 3015  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  = 305.1 (100).

**HRMS** (EI, 70 eV):  $m/z$  = gef. 305.1203  $[\text{M}]^+$  (ber. 305.1204 für  $[\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{N}]^+$ ).

## 7.16 Versuche zu Kapitel 4.3.9

### 1-(2,4-Dinitrophenyl)naphthalin (40)



Anschließend wurden 0.050 g (0.2 mmol) 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (**35**), 8 mL Dioxan (*abs.*), 0.085 g (0.5 mmol) 1-Naphthylboronsäure **B**, 0.500 g (4.7 mmol) Natriumcarbonat, 2 mL Wasser (bei der Verwendung von **Kat. 1** zusätzlich 1 mL (17.0 mmol) Essigsäure) wurden unter Interbedingungen zusammengegeben. Die Reaktionsmischung wurde nach der Pump-Freeze-Thaw-Methode mit Eis und gasförmigen Stickstoff behandelt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit 10 mol-% Katalysator versetzt und 30 Min. bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde das Gemisch über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und säulenchromatographisch (PE:DCM = 3:1) aufgereinigt. Anschließend wurde ein gelber Feststoff isoliert. Die verwendeten Katalysatoren und die entsprechenden Ausbeuten sind in der nachfolgenden Tabelle dargestellt.

**Tabelle 73:** Variierende Reaktionsbedingungen und Ausbeuten zum Produkt 1-(2,4-Dinitrophenyl)-naphthalin (**41**).

Lfd.-Nr.	Katalysator	Auswaage [g]	Ausbeute [%]
1	<b>Kat. 1</b> + CH <sub>3</sub> COOH	0.029	40
2	<b>Kat. 4</b>	0.061	83

**Mp.:** 116 °C (Lit. 116 °C).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.34-7.37 (m, 2 H), 7.43 (t,  $J_{H,H}$  = 6.7 Hz, 1 H), 7.52-7.56 (m, 2 H), 7.72 (d,  $J_{H,H}$  = 6.7 Hz, 1 H), 7.93-7.97 (m, 2 H), 8.53-8.55 (m, 1 H), 8.91 (d,  $J_{H,H}$  = 6.7 Hz, 1 H) ppm.<sup>cxxxiv</sup>

<sup>cxxxiv</sup> Der Schmelzpunkt und das Spektrum stimmen mit den entsprechenden Literaturstellen<sup>[140,150]</sup> überein.



## 7.17 Versuche zu Kapitel 4.3.10

### Modellreaktionen Variante 1:

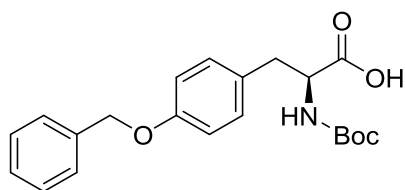
Unter Inertbedingungen wurden 0.050 g (0.2 mmol) von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol in 8 mL 1,4-Dioxan (*abs.*) gelöst und mit 10 mol-% **Kat. 1** versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 5 Min. im Ultraschallbad entgast und im Anschluss 25 Min. bei RT gerührt. Nachfolgend wurden 0.060 g (0.5 mmol) Phenylboronsäure **A**, 0.500 g (4.7 mmol) Natriumcarbonat, 1.0 mL (17.0 mmol) Essigsäure, 0.500 g (1.4 mmol) *N*-(*tert*-Butoxycarbonyl)-*O*-benzyl-*L*-tyrosin und 2 mL Wasser zugegeben und die Mischung für 30 Min. bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde das Gemisch über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und säulenchromatographisch (PE:DCM = 3:1 mit 2% Eisessig) aufgereinigt. Vor jeder Reaktion wurde der spezifische Drehwinkel der reinen Aminosäure gemessen. Dieser betrug:  $[\alpha]_{22/D} +26.8^\circ \pm 1.5$ ,  $c = 2$  mol/L in Ethanol.<sup>CXXXV</sup>

Die erste Modellreaktion von *N*-(*tert*-Butoxycarbonyl)-*O*-benzyl-*L*-tyrosin wurde nur mit 1,4-Dioxan, Essigsäure, Natriumcarbonat und Wasser, nach der oben angegebenen Arbeitsvorschrift, durchgeführt.

Die zweite Modellreaktion von *N*-(*tert*-Butoxycarbonyl)-*O*-benzyl-*L*-tyrosin wurde nur mit **Kat. 1**, 1,4-Dioxan, Essigsäure, Natriumcarbonat und Wasser, nach der oben angegebenen Arbeitsvorschrift, durchgeführt.

Die dritte Modellreaktion von *N*-(*tert*-Butoxycarbonyl)-*O*-benzyl-*L*-tyrosin wurde nach der oben angegebenen Arbeitsvorschrift ohne weitere Variation durchgeführt.

In allen drei Reaktionen konnte *N*-(*tert*-Butoxycarbonyl)-*O*-benzyl-*L*-tyrosin zurückgewonnen werden.



$[\alpha]_{22/D} +26.8 \pm 1.5^\circ$ ,  $c = 2$  mol/L in Ethanol.

<sup>CXXXV</sup> Der Drehwert stimmt mit dem entsprechenden Analysenzertifikat des Herstellers<sup>[221]</sup> überein.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.31 (br s, 2 H), 1.42 (br s, 9 H), 3.00-3.15 (m, 2 H), 5.02 (s, 2 H), 6.90 (d,  $J_{H,H}$  = 8.2 Hz, 2 H), 7.09 (d,  $J_{H,H}$  = 8.2 Hz, 2 H), 7.29-7.42 (m, 5 H) ppm.<sup>cxxxvi</sup>

### Modellreaktionen Variante 2:

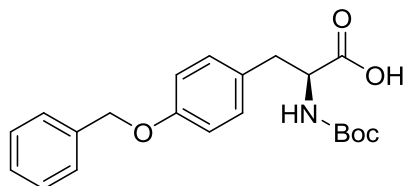
Unter Intertbedingungen wurden 0.050 g (0.2 mmol) von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol in 8 mL 1,4-Dioxan (*abs.*) gelöst und mit 10 mol-% **Kat. 1** versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 5 Min. im Ultraschallbad entgast und im Anschluss 25 Min. bei RT gerührt. Nachfolgend wurden 0.060 g (0.5 mmol) Phenylboronsäure, 0.500 g (6.1 mmol) Natriumacetat, 0.500 g (1.4 mmol) *N*-(*tert*-Butoxycarbonyl)-*O*-benzyl-*L*-tyrosin und 2 mL Wasser zugegeben und die Mischung für 30 Min. bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde das Gemisch über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und säulenchromatographisch (PE:DCM = (3:1) mit 2% Essigsäure) aufgereinigt. Vor jeder Reaktion wurde der spezifische Drehwinkel der reinen Aminosäure gemessen. Dieser betrug:  $[\alpha]_{22/D} +26.8^\circ \pm 1.5$ ,  $c = 2$  mol/L in Ethanol.<sup>cxxxvii</sup>

Die erste Modellreaktion von *N*-(*tert*-Butoxycarbonyl)-*O*-benzyl-*L*-tyrosin wurde nur mit 1,4-Dioxan, Natriumacetat und Wasser, nach der oben angegebenen Arbeitsvorschrift, durchgeführt.

Die zweite Modellreaktion von *N*-(*tert*-Butoxycarbonyl)-*O*-benzyl-*L*-tyrosin wurde nur mit **Kat. 1**, 1,4-Dioxan, Natriumacetat und Wasser, nach der oben angegebenen Arbeitsvorschrift, durchgeführt.

Die dritte Modellreaktion von *N*-(*tert*-Butoxycarbonyl)-*O*-benzyl-*L*-tyrosin wurde nach der oben angegebenen Arbeitsvorschrift durchgeführt.

In allen drei Reaktionen konnte *N*-(*tert*-Butoxycarbonyl)-*O*-benzyl-*L*-tyrosin zurückgewonnen werden.



<sup>cxxxvi</sup> Das Spektrum stimmt mit der entsprechenden Literatur<sup>[222]</sup> überein.

<sup>cxxxvii</sup> Der Drehwert stimmt mit dem entsprechenden Analysenzertifikat des Herstellers<sup>[221]</sup> überein.

$[\alpha]_{22/D} +26.8 \pm 1.5^\circ$ ,  $c = 2$  mol/L in Ethanol.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.31$  (br s, 2 H), 1.42 (br s, 9 H), 3.00-3.15 (m, 2 H), 5.02 (s, 2 H), 6.90 (d,  $J_{H,H} = 8.2$  Hz, 2 H), 7.09 (d,  $J_{H,H} = 8.2$  Hz, 2 H), 7.29-7.42 (m, 5 H) ppm.<sup>cxxxviii</sup>

### 7.18 Versuche zu Kapitel 4.4.1

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift XXIV:

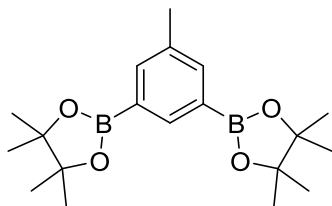
Unter Inertbedingungen werden 1.0 Äquivalent der entsprechenden Bromverbindung, 1.0 Äquivalent Bispinacoldiboron, 0.500 g (6.4 mmol) wasserfreies Natriumacetat, 2 mol-% Bis(dibenzyliden)palladium(0) und 4 mol-% DPEPhos 48 h bei 110 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit einem Gemisch aus Wasser und DCM (1:1) versetzt. Die wässrige Phase wird mit DCM extrahiert, anschließend wird die organische Phase Wasser gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Im Anschluss wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE:EE = 10:1) aufgereinigt.

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift XXV:

Unter Inertbedingungen werden 1.0 Äquivalent der entsprechenden Bromverbindung mit 1.2 Äquivalenten Bispinacoldiboron, 0.650 g (6.6 mmol) wasserfreiem Kaliumacetat, 5 mol-% Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid in 8 mL Dioxan (*abs.*) bei 80 °C für 21 h gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit 30 mL eines Phosphatpuffers (pH = 7) versetzt. Die wässrige Phase wird mit EE extrahiert. Die organische Phase wird im Anschluss mit Sole gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE:EE = 5:1) aufgereinigt.

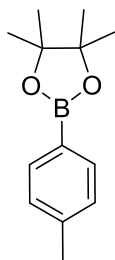
---

<sup>cxxxviii</sup> Das Spektrum stimmt mit der entsprechenden Literatur<sup>[222]</sup> überein.

**2,2'-(5-Methyl-1,3-phenylen)-bis-(4,4,5,5-tetramethyl-1,2,3-dioxaborolan) (87)**

Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XXIV durchgeführt, dazu wurden 0.400 g (1.6 mmol) 3,5-Dibromtoluol und 0.980 g (3.8 mmol) Bispinacoldiboron eingesetzt. Anschließend wurde ein weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 0.348 g (63%) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 1.34 (s, 24 H), 2.35 (s, 3 H), 7.73 (s, 2 H), 8.09 (s, 1 H) ppm.<sup>cxxxix</sup>

**4,4,5,5-Tetramethyl-2-(*p*-tolyl)-1,2,3-dioxyborolan (88)**

Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XXIV durchgeführt, dazu wurden 0.400 g (1.6 mmol) 4-Bromtoluol mit 0.440 g (1.9 mmol) Bispinacoldiboron eingesetzt. Anschließend wurde ein beiger Feststoff mit einer Ausbeute von 0.401 g (77%) isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.33 (s, 12 H), 2.36 (s, 3 H), 7.18 (d,  $J_{H,H}$  = 8.4 Hz, 2 H), 7.70 (d,  $J_{H,H}$  = 8.4 Hz, 2 H) ppm.<sup>cxl</sup>

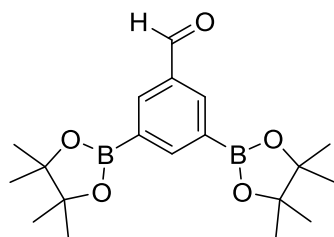
**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 21.7 (+, 1 C), 24.9 (+, 4 C), 83.6 (o, 2 C), 128.5 (+, 2 C), 134.8 (+, 2 C), 141.4 (o, 1 C) ppm.<sup>cxli</sup>

<sup>cxxxix</sup> Das Spektrum stimmt mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[223]</sup> überein.

<sup>cxl</sup> Die Spektren stimmen mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[224]</sup> überein.

<sup>cxli</sup> Aufgrund des ausgeprägten line broadening, verursacht durch die Quadrupolrelaxation, ist das quartäre Kohlenstoffatom, welches am Bor gebunden ist, in einem eindimensionalen Spektrum nicht detektierbar. Im zweidimensionalen Spektrum ist es über die Kreuzsignale bestimmbar.

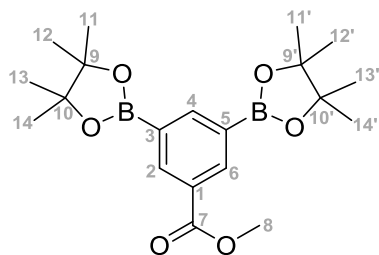
### 3,5-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,2,3-dioxyborolan-2-yl)benzaldehyd (90)



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XXV durchgeführt, dazu wurden 0.250 g (1.0 mmol) 3,5-Dibrombenzaldehyd und 0.560 g (2.2 mmol) Bispinacoldiboron umgesetzt. Anschließend wurde ein weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 0.248 g (69%) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 1.36 (s, 24 H), 8.40 (d,  $J_{H,H}$  = 1.2 Hz, 2 H), 8.49 (d,  $J_{H,H}$  = 1.2 Hz, 2 H), 10.06 (s, 1 H) ppm.<sup>cxlii</sup>

### Methyl-3,5-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,2,3-dioxyborolan-2-yl)-benzoat (91)



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XXV durchgeführt, dazu wurden 0.500 g (1.7 mmol) 3,5-Dibrombenzoesäuremethylester und 0.950 g (3.7 mmol) Bispinacoldiboron eingesetzt. Anschließend wurde ein weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 0.510 g (67%) isoliert.

**Mp.:** 181 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.34 (s, 24 H, H-11, H-12, H-13, H-14, H-11', H-12', H-13', H-14'), 3.91 (s, 3 H, H-8), 8.42 (s, 1 H, H-4), 8.54 (s, 2 H, H-2, H-6) ppm.

<sup>cxlii</sup> Das Spektrum mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[225]</sup> überein.

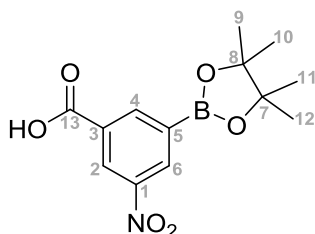
**$^{13}\text{C}$ -NMR** (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 24.9$  (+, 8 C, C-11, C-12, C-13, C-14, C-11', C-12', C-13', C-14'), 52.0 (+, 1 C, C-8), 84.1 (o, 4 C, C-9, C-10, C-9', C-10'), 129.0 (o, 3 C, C-1, C-3, C-5), 138.6 (+, 2 C, C-2, C-6), 145.5 (+, 1 C, C-4), 167.2 (o, 1 C, C-7) ppm.<sup>cxliii</sup>

**IR** (ATR):  $\nu = 406, 421, 450, 500, 579, 708, 847, 890, 967, 1006, 1140, 1201, 1246, 1312, 1373, 1391, 1451, 1718, 2147, 2323, 2952, 2981 \text{ cm}^{-1}$ .

**MS** (EI-MS 70eV):  $m/z = 799.4$  (100)  $[2\text{M}+\text{Na}]^+$ .

**HRMS** (EI 70 eV):  $m/z = 799.4355$   $[2\text{M}+\text{Na}]^+$  (ber.: 799.4356  $[2\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{B}_4\text{O}_{12}+\text{Na}]^+$ ).

### 3-Nitro-5-(4,4,5,5-tetramethyl-1,2,3-dioxaborolan-2-yl)benzoesäure (92)



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XXV durchgeführt, dazu wurden 0.250 g (1.0 mmol) 3-Brom-5-nitrobenzoesäure und 0.480 g (1.9 mmol) Bispinacolatodiboron eingesetzt. Anschließend wurde ein gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 0.063 g (21%) isoliert.

**Mp.:** 194.5 °C (Zers.).

**$^1\text{H}$ -NMR** (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.39$  (s, 12 H, H-9, H-10, H-11, H-12), 8.81-8.82 (m, 1 H, H-6), 8.85-8.86 (m, 1 H, H-4), 8.98-8.99 (m, 1 H, H-2) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 24.8$  (+, 4 C, C-9, C-10, C-11, C-12), 85.1 (o, 2 C, C-7, C-8), 127.4 (+, 1 C, C-2), 130.5 (o, 1 C, C-5), 134.0 (+, 1 C, C-4), 141.7 (+, 1 C, C-6), 148.1 (o, 1 C, C-3), 169.3 (o, 2 C, C-1, C-13) ppm.<sup>cxliv</sup>

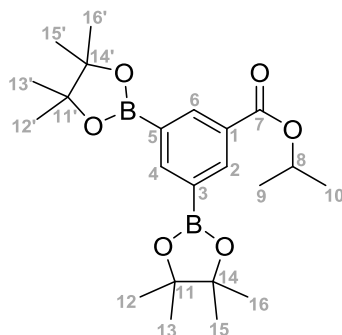
<sup>cxliii</sup> Aufgrund des ausgeprägten line broadening, verursacht durch die Quadrupolrelaxation, ist das quartäre Kohlenstoffatom, welches am Bor gebunden ist, in einem eindimensionalen Spektrum nicht detektierbar. Im zweidimensionalen Spektrum ist es über die Kreuzsignale bestimmbar.

<sup>cxliv</sup> Aufgrund des ausgeprägten line broadening, verursacht durch die Quadrupolrelaxation, ist das quartäre Kohlenstoffatom, welches am Bor gebunden ist, in einem eindimensionalen Spektrum nicht detektierbar. Im zweidimensionalen Spektrum ist es über die Kreuzsignale bestimmbar.

**IR (ATR):**  $\nu = 489, 575, 641, 677, 706, 779, 822, 895, 922, 1002, 1137, 1166, 1213, 1267, 1308, 1364, 1409, 1540, 1586, 1694, 1714, 2541, 2626, 2982, 3075 \text{ cm}^{-1}$ .

**HRMS (ESI 70 eV):**  $m/z = \text{gef. } 316.0865 [M+Na]^+ (\text{ber. } 316.0968 \text{ f\"ur } [C_{13}H_{16}B_2NO_6+Na]^+)$ .

**Isopropyl-3,5-bis-(4,4,5,5-tetramethyl-1,2,3-dioxyborolan-2-yl)benzoat (93)**



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XXV durchgeführt, dazu wurden 0.360 g (1.1 mmol) 3,5-Dibrombenzoesäureisopropylester wurden mit 0.680 g (2.7 mmol) Bispinacoldiboron eingesetzt. Anschließend wurde ein beiger Feststoff mit einer Ausbeute von 0.149 g (32%) isoliert.

**Mp.:** 175 °C.

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.34$  (s, 24 H, H-12, H-13, H-15, H-16, H-12', H-13', H-15', H-16'), 1.37 (d,  $J_{H,H} = 6.3 \text{ Hz}$ , 6 H, H-9, H-10), 5.27 (sept,  $J_{H,H} = 6.3 \text{ Hz}$ , 1 H, H-8), 8.41 (s, 1 H, H-4), 8.52 (d,  $J_{H,H} = 1.3 \text{ Hz}$ , 2 H, H-2, H-6) ppm.

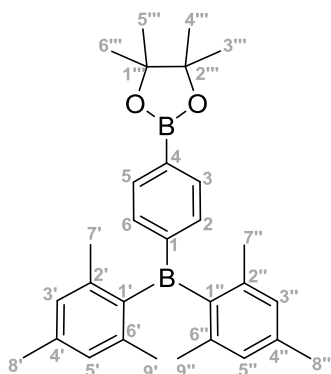
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 22.0$  (+, 2 C, C-9, C-10), 24.9 (+, 8 C, C-12, C-13, C-15, C-16, C-12', C-13', C-15', C-16'), 68.3 (+, 1 C, C-8), 84.0 (o, 4 C, C-11, C-14, C-11', C-14'), 129.8 (o, 2 C, C-3, C-5), 138.5 (+, 2 C, C-2, C-6), 145.3 (+, 1 C, C-4), 166.3 (o, 2 C, C-1, C-7) ppm.<sup>cxlv</sup>

**IR (ATR):**  $\nu = 415, 569, 578, 691, 720, 827, 847, 933, 1005, 1142, 1179, 1213, 1259, 1332, 1350, 1380, 1405, 1596, 1714, 2932, 2976 \text{ cm}^{-1}$ .

**HRMS (ESI, 70 eV):**  $m/z = \text{gef. } 439.2440 [M+Na]^+ (\text{ber. } 439.2439 \text{ f\"ur } [C_{22}H_{34}B_2O_6+Na]^+)$ .

<sup>cxlv</sup> Aufgrund des ausgeprägten line broadening, verursacht durch die Quadrupolrelaxation, ist das quartäre Kohlenstoffatom, welches am Bor gebunden ist, in einem eindimensionalen Spektrum nicht detektierbar. Im zweidimensionalen Spektrum ist es über die Kreuzsignale bestimmbar.

## 2-(4-Dimesitylboranyl)phenyl-4,4,5,5-tetramethyl-1,2,3-dioxaborolan (94)



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XXIV durchgeführt, dazu wurden 0.500 g (1.2 mmol) (4-Bromphenyl)dimesitylboran und 0.770 g (1.85 mmol) Bispinacoldiboron bei einer Reaktionszeit von 48 h in Reaktion gebracht. Anschließend wurde ein beiger Feststoff mit einer Ausbeute von 0.335 g (60%) isoliert.

**Mp.:** 165 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 1.36 (s, 12 H, H-3''', H-4''', H-5''', H-6'''), 1.99 (s, 12 H, H-7', H-9', H-7'', H-9''), 2.31 (s, 6 H, H-8', H-8''), 6.82 (s, 4 H, H-3', H-5', H-3'', H-5''), 7.50 (d, *J*<sub>H,H</sub> = 7.4 Hz, 2 H, H-2, H-6), 7.77 (d, *J*<sub>H,H</sub> = 7.4 Hz, 2 H, H-3, H-5) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 21.2 (+, 2 C, C-8', C-8''), 23.5 (+, 4 C, C-7', C-9', C-7'', C-9''), 24.9 (+, 4 C, C-3''', C-4''', C-5''', C-6'''), 83.9 (o, 2 C, C-1''', C-2'''), 126.9 (o, 1 C, C-4), 128.3 (+, 4 C, C-3', C-5', C-3'', C-5''), 134.2 (+, 2 C, C-3, C-5), 135.2 (+, 2 C, C-2, C-6), 138.8 (o, 2 C, C-4', C-4''), 140.8 (o, 4 C, C-2', C-6', C-2'', C-6''), 141.8 (o, 2 C, C-1', C-1''), 148.7 (o, 1 C, C-1) ppm.<sup>cxlvi</sup>

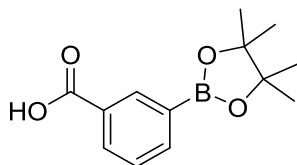
**IR** (ATR): ν = 488, 560, 680, 812, 849, 927, 1033, 1154, 1172, 1264, 1378, 1424, 1548, 1606, 1943, 2022, 2167, 2730, 2855, 3058 cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI-MS, 70 eV): *m/z* = 475.3 (100) [M+Na]<sup>+</sup>.

**HRMS** (EI, 70 eV): *m/z* = gef. 475.2973 [M+Na]<sup>+</sup> (ber.: 475.2972 für [C<sub>30</sub>H<sub>38</sub>B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+Na]<sup>+</sup>).

<sup>cxlvi</sup> Aufgrund des ausgeprägten line broadening, verursacht durch die Quadrupolrelaxation, ist das quartäre Kohlenstoffatom, welches am Bor gebunden ist, in einem eindimensionalen Spektrum nicht detektierbar. Im zweidimensionalen Spektrum ist es über die Kreuzsignale bestimmbar.



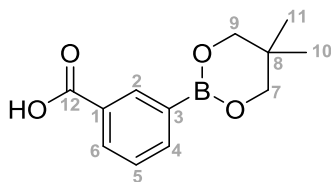
**3-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,2,3-dioxyborolan-2-yl)benzoesäure (95)**

Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XXV durchgeführt, dazu wurden 0.500 g (2.5 mmol) 3-Brombenzoesäure und 0.480 (1.9 mmol) Bispinacoldiboron eingesetzt. Anschließend wurde ein weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 0.505 g (82%) isoliert.

**Mp.:** 160 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.31 (s, 12 H), 7.52 (t,  $J_{H,H}$  = 7.4 Hz, 1 H), 7.88 (d,  $J_{H,H}$  = 7.4 Hz, 1 H), 8.05 (d,  $J_{H,H}$  = 7.4 Hz, 1 H), 8.27 (s, 1 H), 13.97 (br. s, 1 H) ppm.<sup>cxlvii</sup>

**IR** (ATR): ν = 412, 456, 555, 654, 679, 755, 832, 997, 1036, 1110, 1223, 1265, 1319, 1342, 1376, 1444, 1475, 1587, 1688, 1767, 2166, 2534, 2649, 2899, 2957 cm<sup>-1</sup>.

**3-(5,5-Dimethyl-1,2,3-dioxyborolan-2-yl)benzoesäure (98)**

Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XXV durchgeführt, dazu wurden 0.500 g (2.5 mmol) 3-Brombenzoesäure und 0.790 g (3.5 mmol) 5,5,5',5'-Tetramethyl-2,2'-bi(1,2,3-dioxyborinan) eingesetzt. Anschließend wurde ein weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 0.459 g (79%) isoliert.

**Mp.:** 143 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 0.93 (s, 6 H, H-10, H-11), 3.74 (s, 4 H, H-7, H-9), 7.44-7.46 (m, 1 H, H-5), 7.86-7.88 (m, 1 H, H-4), 7.97-7.99 (m, 1 H, H-6), 8.27 (s, 1 H, H-2), 12.87 (br. s, 1 H, H-12) ppm.

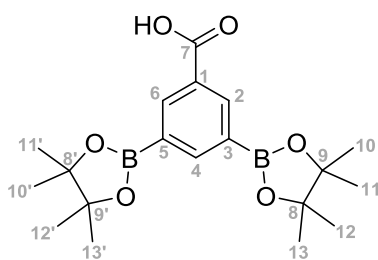
<sup>cxlvii</sup> Die Spektren stimmen mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[226]</sup> überein.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (150 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = 23.8$  (+, 2 C, C-10, C-11), 29.5 (o, 1 C, C-8), 67.1 (-, 2 C, C-7, C-9), 128.4 (+, 1 C, C-5), 130.0 (o, 1 C, C-1), 130.5 (+, 1 C, C-6), 135.0 (+, 1 C, C-2), 138.2 (+, 1 C, C-4), 167.9 (o, 1 C, C-12) ppm.<sup>cxlviii</sup>

**IR (ATR):**  $\nu = 429, 456, 540, 654, 679, 755, 832, 997, 1036, 1084, 1223, 1265, 1319, 1342, 1376, 1444, 1475, 1587, 1688, 1767, 2166, 2534, 2649, 2899, 2957 \text{ cm}^{-1}$ .

**HRMS (APCI):**  $m/z = \text{gef. } 235.1131 [\text{M}+\text{H}]^+$  (ber. 235.1141 für  $[\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{B}+\text{H}]^+$ ).

### 3,5-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,2,3-dioxyborolan-2-yl)benzoesäure (99)



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XXV durchgeführt, dazu wurden 0.250 g (1.0 mmol) 3,5-Dibrombenzoesäure und 0.560 g (2.2 mmol) Bispinacoldiboron eingesetzt. Anschließend wurde ein fast farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 0.278 g (62%) erhalten.

**Mp.:** 172 °C.

**$^1\text{H}$ -NMR** (600 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = 1.28$  (s, 24 H, H-10, H-11, H-12, H-13, H-10', H-11', H-12', H-13'), 8.17 (s, 1 H, H-4), 8.30 (s, 2 H, H-2, H-6), 12.95 (br. s, 1 H, H-7) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (150 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = 25.1$  (+, 8 C, C-10, C-11, C-12, C-13, C-10', C-11', C-12', C-13'), 84.6 (o, 4 C, C-8, C-9, C-8', C-9'), 128.8 (o, 1 C, C-1), 130.3 (o, 2 C, C-3, C-5), 138.3 (+, 2 C, C-2, C-6), 145.0 (+, 1 C, C-4), 167.5 (o, 1 C, C-7) ppm.<sup>cxlix</sup>

<sup>cxlviii</sup> Aufgrund des ausgeprägten line broadening, verursacht durch die Quadrupolrelaxation, ist das quartäre Kohlenstoffatom, welches am Bor gebunden ist, in einem eindimensionalen Spektrum nicht detektierbar. Im zweidimensionalen Spektrum ist es über die Kreuzsignale bestimmbar.

<sup>cxlix</sup> Aufgrund des ausgeprägten line broadening, verursacht durch die Quadrupolrelaxation, ist das quartäre Kohlenstoffatom, welches am Bor gebunden ist, in einem eindimensionalen Spektrum nicht detektierbar. Im zweidimensionalen Spektrum ist es über die Kreuzsignale bestimmbar.

**IR (ATR):**  $\nu = 436, 577, 690, 704, 713, 830, 889, 968, 1113, 1141, 1214, 1284, 1317, 1360, 1381, 1451, 1683, 1874, 1961, 1992, 2022, 2057, 2150, 2201, 2533, 2629, 2934, 2977 \text{ cm}^{-1}$ .

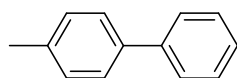
**HRMS** (EI 70 eV):  $m/z = \text{gef. } 374.2071 [M]^+$  (ber. 374.2072 für  $[C_{19}H_{28}O_6B_2]^+$ ).

## 7.19 Versuche zu Kapitel 4.4.2

### Allgemeine Arbeitsvorschrift XXVI:

0.050 g (0.2 mmol) Brombenzol (**99**) werden unter Inertbedingungen in 8 mL Dioxan (*abs.*) gelöst und anschließend mit 10 mol-% **Kat. 1** versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 5 Min. im Ultraschallbad entgast und im Anschluss 25 Min. bei RT gerührt. Nachfolgend werden 1.5 Äquivalente der geschützten Boronsäure, 0.500 g (4.7 mmol) Natriumcarbonat, 1 mL (17.0 mmol) Essigsäure und 2 mL Wasser hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird für 6 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wird das Reaktionsgemisch über  $MgSO_4$  getrocknet und säulenchromatographisch aufgereinigt.

### 4-Methyl-1,1'-biphenyl (**102**)

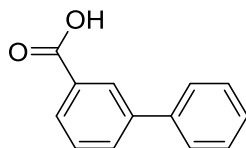


Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XXVI durchgeführt, dazu wurden 0.104 g (0.5 mmol) 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(*p*-tolyl)-1,2,3-dioxyborolan (**88**) eingesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit PE aufgereinigt. Anschließend wurde ein fast farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 0.052 g (97%) erhalten.

Bei der gleichen Reaktion ohne den Zusatz von 1 mL (17.0 mmol) Essigsäure konnte eine Ausbeute von 0.024 g (48%) erhalten werden.

**$^1H$ -NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 2.31$  (s, 3 H), 7.15 (d,  $J_{H,H} = 7.9 \text{ Hz}$ , 2 H), 7.22 (m, 1 H), 7.32 (m, 2 H), 7.40 (d,  $J_{H,H} = 7.9 \text{ Hz}$ , 2 H), 7.49 (m, 2 H) ppm.<sup>cl</sup>

<sup>cl</sup> Das Spektrum stimmt mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[227]</sup> überein.

**3-Phenylbenzoesäure (103)**

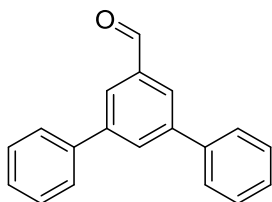
Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XXVI durchgeführt, dazu wurden 0.118 g (0.5 mmol) 3-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,2,3-dioxyborolan-2-yl)benzoesäure (**89**) eingesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit PE aufgereinigt. Anschließend wurde ein fast farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 0.059 g (93%) erhalten.

Bei der gleichen Reaktion ohne den Zusatz von 1 mL (17.0 mmol) Essigsäure konnte eine Ausbeute von 0.032 g (51%) erhalten werden.

Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XXVI durchgeführt, dazu wurden 0.111 g (0.5 mmol) 3-(5,5-Dimethyl-1,2,3-dioxyborolan-2-yl)benzoesäure (**98**) eingesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit PE aufgereinigt. Anschließend wurde ein fast farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 0.041 g (65%) erhalten.

Bei der gleichen Reaktion ohne den Zusatz von 1 mL (17.0 mmol) Essigsäure konnte eine Ausbeute von 0.017 g (28%) erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.39 (t,  $J_{H,H}$  = 8.0 Hz, 1 H), 7.48 (t,  $J_{H,H}$  = 8.0 Hz, 2 H), 7.56 (t,  $J_{H,H}$  = 8.2 Hz, 1 H), 7.64 (d,  $J_{H,H}$  = 8.2 Hz, 2 H), 7.85 (d,  $J_{H,H}$  = 8.0 Hz, 1 H), 8.11 (d,  $J_{H,H}$  = 8.0 Hz, 1 H), 8.37 (s, 1 H) ppm.<sup>cli</sup>

**[1,1',3',1''-Terphenyl]-5-carbaldehyd (104)**

Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XXVI durchgeführt, dazu wurden 0.075 g (0.3 mmol) 3,5-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,2,3-dioxyborolan-2-yl)benzaldehyd (**90**)

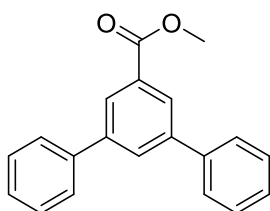
<sup>cli</sup> Das Spektrum stimmt mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[228]</sup> überein.

eingesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit DCM aufgereinigt. Anschließend wurde ein gelblicher Feststoff mit einer Ausbeute von 0.038 g (93%) erhalten.

Bei der gleichen Reaktion ohne den Zusatz von 1 mL (17.0 mmol) Essigsäure konnte eine Ausbeute von 0.021 g (51%) erhalten werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.42-7.45 (m, 2 H), 7.49-7.53 (m, 4 H), 7.68-7.70 (m, 4 H), 8.07-8.18 (m, 3 H), 10.16 (s, 1 H) ppm.<sup>clii</sup>

### Methyl-[1,1',3',1''-terphenyl]-5'-carboxylat (105)



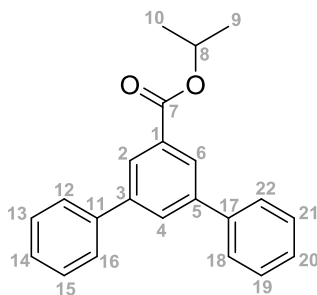
Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XXVI durchgeführt, dazu wurden 0.093 g (0.3 mmol) Methyl-3,5-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,2,3-dioxyborolan-2-yl)benzoat (**91**) eingesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit DCM aufgereinigt. Anschließend wurde ein gelblicher Feststoff mit einer Ausbeute von 0.041 g (91%) erhalten.

Bei der gleichen Reaktion ohne den Zusatz von 1 mL (17.0 mmol) Essigsäure konnte eine Ausbeute von 0.025 g (55%) erhalten werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.90 (s, 3 H), 7.31-7.35 (m, 2 H), 7.39-7.43 (m, 4 H), 7.59-7.62 (m, 4 H), 7.92-7.93 (m, 1 H), 8.18-8.19 (m, 2 H) ppm.<sup>cliii</sup>

<sup>clii</sup> Die Spektren stimmen mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[229]</sup> überein.

<sup>cliii</sup> Die Spektren stimmen mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[229]</sup> überein.

***iso*Propyl-[1,1',3',1''-terphenyl]-5'-carboxylat (106)**

Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XXVI durchgeführt, dazu wurden 0.075 g (0.3 mmol) *iso*Propyl-3,5-bis-(4,4,5,5-tetramethyl-1,2,3-dioxyborolan-2-yl)benzoat (**93**) eingesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit DCM aufgereinigt. Anschließend wurde ein gelblicher Feststoff mit einer Ausbeute von 0.048 g (96%) erhalten.

Bei der gleichen Reaktion ohne den Zusatz von 1 mL (17.0 mmol) Essigsäure konnte eine Ausbeute von 0.08 g (15%) erhalten werden.

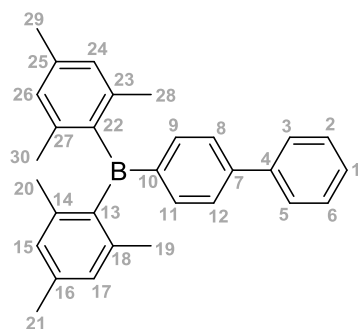
**Mp.:** 197 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.41 (d,  $J_{H,H}$  = 6.4 Hz, 6 H, H-9, H-10), 5.30 (sept,  $J_{H,H}$  = 6.4 Hz, 1 H, H-8), 7.40-7.42 (m, 2 H, H-14, H-20), 7.48-7.50 (m, 4 H, H-13, H-15, H-19, H-21), 7.68-7.69 (m, 4 H, H-12, H-16, H-18, H-22), 7.98-7.99 (m, 1 H, H-4), 8.25-8.26 (m, 2 H, H-2, H-6) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 22.0 (+, 2 C, C-9, C-10), 68.5 (+, 1 C, C-8), 127.1 (+, 1 C, C-14 oder C-20), 127.2 (+, 1 C, C-14 oder C-20), 127.3 (+, 2 C, C-13, C-15 oder C-19, C-21), 127.7 (+, 1 C, C-13 oder C-15 oder C-19 oder C-21), 127.9 (+, 1 C, C-13 oder C-15 oder C-19 oder C-21), 128.2 (+, 1 C, C-12 oder C-16 oder C-18 oder C-22), 128.3 (+, 1 C, C-12 oder C-16 oder C-18 oder C-22), 128.8 (+, 1 C, C-12 oder C-16 oder C-18 oder C-22), 128.9 (+, 1 C, C-12 oder C-16 oder C-18 oder C-22), 120.0 (+, 1 C, C-4), 130.2 (+, 1 C, C-2 oder C-6), 131.5 (+, 1 C, C-2 oder C-6), 131.5 (o, 1 C, C-11 oder C-17), 132.0 (o, 1 C, C-11 oder C-17), 140.3 (o, 1 C, C-3 oder C-5), 141.4 (o, 1 C, C-3 oder C-5), 142.1 (o, 1 C, C-1), 166.0 (o, 1 C, C-7) ppm.

**IR (ATR):** ν = 416, 483, 465, 520, 549, 648, 690, 713, 771, 827, 847, 887, 963, 1005, 1141, 1166, 1179, 1259, 1315, 1332, 1350, 1371, 1380, 1405, 1450, 1596, 1714, 2933, 2976 cm<sup>-1</sup>.

**HRMS** (EI 70 eV): m/z = gef. 339.1360 [M]<sup>+</sup> (ber. 339.1361 für [C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>).

**(1,1'-Biphenyl)-4-yl-dimesitylboran (107)**

Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XXVI durchgeführt, dazu wurden 0.237 g (0.5 mmol) 2-(4-Dimesitylboranyl)phenyl-4,4,5,5-tetramethyl-1,2,3-dioxaborolan (**94**) eingesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE:DCM = 1:1) aufgereinigt. Anschließend wurde ein fast farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 0.089 g (69%) erhalten.

Bei der gleichen Reaktion ohne den Zusatz von 1 mL (17.0 mmol) Essigsäure konnte kein Produkt isoliert werden.

**Mp.:** 148 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.04 (s, 12 H, H-19, H-20, H-28, H-30), 2.32 (s, 6 H, H-21, H-29), 6.84 (m, 4 H, H-2, H-3, H-5, H-6), 7.35-7.37 (m, 1 H, H-1), 7.43-7.46 (m, 2 H, H-8, H-12), 7.59 (s, 4 H, H-15, H-17, H-24, H-26), 7.65-7.66 (m, 2 H, H-9, H-11) ppm.

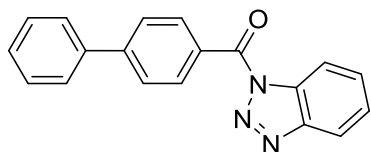
**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 21.3 (+, 4 C, C-19, C-20, C-28, C-30), 23.5 (+, 2 C, C-21, C-29), 126.6 (+, 2 C, C-15, C-17 oder C-24, C-26), 127.3 (+, 2 C, C-15, C-17 oder C-24, C-26), 127.8 (+, 1 C, C-1), 128.2 (+, 4 C, C-2, C-3, C-5, C-6), 128.8 (+, 2 C, C-8, C-12), 137.1 (+, 2 C, C-9, C-11), 138.6 (o, 2 C, C-16, C-25), 140.7 (o, 2 C, C-13, C-22), 140.9 (o, 6 C, C-4, C-7, C-14, C-18, C-23, C-27), 144.4 (o, 1 C, C-10) ppm.<sup>cliv</sup>

**IR (ATR):**  $\nu$  = 406, 450, 489, 513, 549, 562, 575, 584, 637, 664, 678, 695, 715, 741, 765, 846, 886, 927, 996, 1029, 1109, 1153, 1194, 1238, 1374, 1444, 1508, 1596, 1732, 1944, 2728, 2855, 2916, 2947, 3023 cm<sup>-1</sup>.

<sup>cliv</sup> Aufgrund des ausgeprägten line broadening, verursacht durch die Quadrupolrelaxation, ist das quartäre Kohlenstoffatom, welches am Bor gebunden ist, in einem eindimensionalen Spektrum nicht detektierbar. Im zweidimensionalen Spektrum ist es über die Kreuzsignale bestimmbar.

**HRMS** (EI, 70 eV):  $m/z$  = gef. 425.2421  $[M]^+$  (ber. 425.2417 für  $[C_{30}H_{31}B]^+$ ).

**[1,1'-Biphenyl]-4-yl(1*H*-benzo[1,2,3]triazol-1-yl)methanon (108)**



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XXVI durchgeführt, dazu wurden 0.110 g (0.5 mmol) (1*H*-benzo[1,2,3]triazol-1-yl)-(4-(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaborinan-2-yl)-phenyl)methanon **101** eingesetzt. Es konnte kein Produkt isoliert werden.

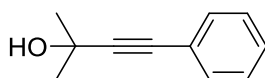
Bei der gleichen Reaktion ohne den Zusatz von 1 mL (17.0 mmol) Essigsäure konnte ebenfalls kein Produkt erhalten werden.

## 7.20 Versuche zu Kapitel 4.6

### Allgemeine Arbeitsvorschrift XXVII:

Unter Inertbedingungen wird die entsprechende Halogenidverbindung in 15 mL Triethylamin (*abs.*) bei RT gelöst und 10 mol-% Katalysator (Abb. 47) sowie 0.010 g (0.05 mmol) Kupfer(I)-Iodid als Co-Katalysator versetzt. Zu dem Reaktionsgemisch wird vorsichtig die entsprechende Acetylenverbindung hinzugefügt. Nachfolgend wird das Reaktionsgemisch für 5 h-72 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wird das Reaktionsgemisch mit 15 mL demineralisiertem Wasser versetzt und im Anschluss mit Chloroform oder DCM extrahiert. Die organische Phase wird über  $MgSO_4$  getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wird anschließend säulenchromatographisch aufgereinigt.

### 2-Methyl-4-phenylbut-3-in-2-ol (110)



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XXVII durchgeführt, dazu wurden 0.400 g (2.5 mmol) Brombenzol (**99** bzw. **A'**) mit 0.6 mL (6.0 mmol) 2-Methyl-but-3-in-2-ol (**109**) umgesetzt. Nach der Reaktion wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE:EE = 2:1) aufgereinigt. Im Anschluss wurde ein brauner Feststoff isoliert. Die variierenden Reaktionsbedingungen und entsprechenden Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

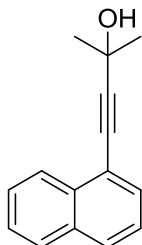


**Tabelle 74:** Variierende Reaktionsbedingungen und Ausbeuten zum Produkt 2-Methyl-4-phenylbut-3-in-2-ol (**110**).

Lfd.-Nr.	Kat.	Auswaage [g]	Ausbeute [%]	Reaktionszeit [h]
1	<b>Kat. 1</b>	0.351	85	5
2	<b>Kat. 2</b>	0.372	92	5
3	<b>Kat. 3</b>	0.335	82	5
4	<b>Kat. 4</b>	0.336	82	5
5	<b>Kat. 8</b>	0.364	88	48
6	<b>Kat. 9</b>	0.355	86	48
7	<b>Kat. 10</b>	0.305	75	48
8	<b>Kat. 11</b>	0.292	71	48
9	<b>Kat. 12</b>	0.352	87	48
10	<b>Kat. 13</b>	0.331	82	48

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.62 (s, 6 H), 1.99 (br s, 1 H), 7.29-7.32 (m, 3 H), 7.40-7.43 (m, 2 H) ppm.<sup>clv</sup>

### 2-Methyl-4-(naphth-1-yl)but-3-in-2-ol (**111**)



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XXVII durchgeführt, dazu wurden 0.500 g (2.5 mmol) 1-Bromnaphthalin **B\*** mit 0.6 mL (6.0 mmol) 2-Methyl-but-3-in-2-ol (**109**) umgesetzt. Nach der Reaktion wurde das Produkt säulenchromatographisch (PE:EE = 2:1) aufgereinigt. Im Anschluss wurde ein gelb-brauner Feststoff isoliert. Die variierenden Reaktionsbedingungen und entsprechenden Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

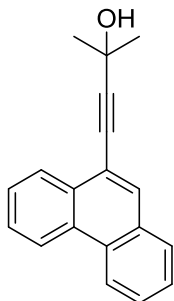
<sup>clv</sup> Das Spektrum stimmt mit den entsprechenden Literaturstellen<sup>[160,230]</sup> überein.

**Tabelle 75:** Variierende Reaktionsbedingungen und Ausbeuten zum Produkt 2-Methyl-4-(naphth-1-yl)but-3-in-2-ol (**111**).

Lfd.-Nr.	Kat.	Auswaage [g]	Ausbeute [%]	Reaktionszeit [h]
1	<b>Kat. 1</b>	0.218	42	5
2	<b>Kat. 2</b>	0.355	68	5
3	<b>Kat. 3</b>	0.312	61	5
4	<b>Kat. 4</b>	0.393	76	48
5	<b>Kat. 8</b>	0.436	85	48
6	<b>Kat. 9</b>	0.321	63	48
7	<b>Kat. 10</b>	0.269	51	48
8	<b>Kat. 11</b>	0.307	60	48
9	<b>Kat. 12</b>	0.324	63	48

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.71 (s, 6 H), 2.72 (br s, 1 H), 7.33-7.36 (m, 1 H), 7.44-7.48 (m, 1 H), 7.52-7.55 (m, 1 H), 7.60 (d,  $J_{H,H}$  = 7.8 Hz, 1 H), 7.74-7.80 (m, 2 H), 8.28 (d,  $J_{H,H}$  = 7.8 Hz, 1 H) ppm.<sup>clvi</sup>

### 2-Methyl-4-(phenanthrene-9-yl)but-3-in-2-ol (**112**)



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XXVII durchgeführt, dazu wurden 0.500 g (1.9 mmol) 9-Bromphenanthren **C'** mit 0.6 mL (6.0 mmol) 2-Methyl-but-3-in-2-ol (**109**) umgesetzt. Nach der Reaktion wurde das Produkt säulenchromatographisch (PE:EE = 2:1) aufgereinigt. Im Anschluss wurde ein gelb-brauner Feststoff isoliert. Die variierenden Reaktionsbedingungen und entsprechenden Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

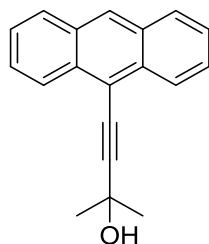
<sup>clvi</sup> Das Spektrum stimmt mit den entsprechenden Literaturstellen<sup>[160,231]</sup> überein.

**Tabelle 76:** Variierende Reaktionsbedingungen und Ausbeuten zum Produkt 2-Methyl-4-(phenanthrene-9-yl)but-3-in-2-ol (**112**).

Lfd.-Nr.	Kat.	Auswaage [g]	Ausbeute [%]	Reaktionszeit [h]
1	<b>Kat. 1</b>	0.184	35	5
2	<b>Kat. 2</b>	0.405	80	5
3	<b>Kat. 9</b>	0.234	45	72
4	<b>Kat. 12</b>	0.316	61	72
5	<b>Kat. 13</b>	0.283	56	72

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.76 (s, 6 H), 2.00 (br s, 1 H), 7.60-7.65 (m, 1 H), 7.66-7.70 (m, 1 H), 7.83-7.85 (m, 2 H), 7.98 (s, 1 H), 8.38-8.40 (m, 1 H), 8.64-8.70 (m, 3 H) ppm.<sup>clvii</sup>

### 2-Methyl-4-(anthracen-9-yl)but-3-in-2-ol (**113**)



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XXVII durchgeführt, dazu wurden 0.500 g (1.9 mmol) 9-Bromanthracen **D'** mit 0.6 mL (6.0 mmol) 2-Methyl-but-3-in-2-ol (**109**) umgesetzt. Nach der Reaktion wurde das Produkt säulenchromatographisch (PE:EE = 2:1) aufgereinigt. Im Anschluss wurde ein gelb-brauner Feststoff isoliert. Die variierenden Reaktionsbedingungen und entsprechenden Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

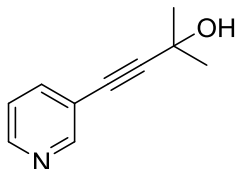
**Tabelle 77:** Variierende Reaktionsbedingungen und Ausbeuten zum Produkt 2-Methyl-4-(anthracen-9-yl)but-3-in-2-ol (**113**).

Lfd.-Nr.	Kat.	Auswaage [g]	Ausbeute [%]	Reaktionszeit [h]
1	<b>Kat. 1</b>	0.081	15	5
2	<b>Kat. 2</b>	0.332	65	5
3	<b>Kat. 12</b>	0.296	58	72
4	<b>Kat. 13</b>	0.284	56	72

<sup>clvii</sup> Das Spektrum stimmt mit der entsprechenden Literaturstellen<sup>[232,233]</sup> überein.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.85 (s, 6 H), 2.30 (br s, 1 H), 7.47-7.51 (m, 2 H), 7.55-7.58 (m, 2 H), 7.98 (d,  $J_{H,H}$  = 8.6 Hz, 2 H), 8.41 (s, 1 H), 8.48 (d,  $J_{H,H}$  = 8.6 Hz, 2 H) ppm.<sup>clviii</sup>

### 2-Methyl-4-(pyridin-3-yl)but-3-in-2-ol (114)



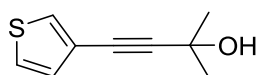
Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XXVII durchgeführt, dazu wurden 0.500 g (3.1 mmol) 3-Brompyridin **E'** mit 0.6 mL (6.0 mmol) 2-Methyl-but-3-in-2-ol (**109**) umgesetzt. Nach der Reaktion wurde das Produkt säulenchromatographisch (PE:EE = 5:1) aufgereinigt. Im Anschluss wurde ein gelb-brauner Feststoff isoliert. Die variierenden Reaktionsbedingungen und entsprechenden Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

**Tabelle 78:** Variierende Reaktionsbedingungen und Ausbeuten zum Produkt 2-Methyl-4-(pyridin-3-yl)but-3-in-2-ol (**114**).

Lfd.-Nr.	Kat.	Auswaage [g]	Ausbeute [%]	Reaktionszeit [h]
1	<b>Kat. 1</b>	0.091	25	5
2	<b>Kat. 2</b>	0.213	59	5
3	<b>Kat. 12</b>	0.174	48	48
4	<b>Kat. 13</b>	0.161	46	48

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.61 (s, 6 H), 3.92 (br. s, 1 H), 7.21-7.26 (m, 1 H), 7.70-7.75 (m, 1 H), 8.49-8.52 (m, 1 H), 8.73-8.76 (m, 1 H) ppm.<sup>clix</sup>

### 2-Methyl-4-(thiophen-3-yl)but-3-in-2-ol (115)



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XXVII durchgeführt, dazu wurden 0.400 g (2.5 mmol) 1-Bromthiophen **F'** mit 0.6 mL (6.0 mmol) 2-Methyl-but-3-in-2-ol (**109**) umgesetzt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch (PE:EE = 2:1) aufgereinigt. Im

<sup>clviii</sup> Das Spektrum stimmt mit den entsprechenden Literaturstellen<sup>[232,234]</sup> überein.

<sup>clix</sup> Das Spektrum stimmt mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[160]</sup> überein.

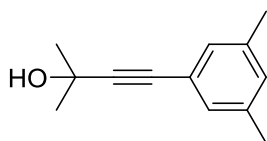
Anschluss wurde ein gelber Feststoff isoliert. Die variierenden Reaktionsbedingungen und entsprechenden Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

**Tabelle 79:** Variierende Reaktionsbedingungen und Ausbeuten zum Produkt 2-Methyl-4-(thiophen-3-yl)but-3-in-2-ol (115).

Lfd.-Nr.	Kat.	Auswaage [g]	Ausbeute [%]	Reaktionszeit [h]
1	<b>Kat. 1</b>	0.311	75	5
2	<b>Kat. 2</b>	0.391	95	5
3	<b>Kat. 8</b>	0.262	64	48
4	<b>Kat. 9</b>	0.294	72	48
5	<b>Kat. 12</b>	0.283	69	48
6	<b>Kat. 13</b>	0.322	78	48

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.53 (s, 6 H), 2.19 (br s, 1 H), 7.01 (d,  $J_{H,H}$  = 7.8 Hz, 1 H), 7.15-7.18 (m, 1 H), 7.33 (d,  $J_{H,H}$  = 7.8 Hz, 1 H) ppm.<sup>clx</sup>

#### 4-(3,5-Dimethylphenyl)-2-methylbut-3-in-2-ol (116)



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XXVII durchgeführt, dazu wurden 0.500 g (2.7 mmol) 1-Brom-2,5-dimethylbenzol **G'** mit 0.6 mL (6.0 mmol) 2-Methyl-but-3-in-2-ol (**109**) umgesetzt. Nach der Reaktion wurde das Produkt säulenchromatographisch (PE:EE = 4:1) aufgereinigt. Im Anschluss wurde ein gelb-brauner Feststoff isoliert. Die variierenden Reaktionsbedingungen und entsprechenden Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

**Tabelle 80:** Variierende Reaktionsbedingungen und Ausbeuten zum Produkt 4-(3,5-Dimethylphenyl)-2-methylbut-3-in-2-ol (116).

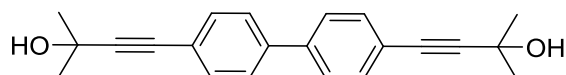
Lfd.-Nr.	Kat.	Auswaage [g]	Ausbeute [%]	Reaktionszeit [h]
1	<b>Kat. 1</b>	0.310	75	5
2	<b>Kat. 2</b>	0.392	95	5
3	<b>Kat. 8</b>	0.263	64	48
4	<b>Kat. 9</b>	0.291	72	48

<sup>clx</sup> Das Spektrum stimmt mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[235]</sup> überein.

5	<b>Kat. 12</b>	0.280	69	48
6	<b>Kat. 13</b>	0.322	78	48

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.60 (s, 6 H), 2.27 (br s, 1 H), 2.27 (s, 6 H), 6.93 (s, 1 H), 7.04 (s, 2 H) ppm.<sup>clxi</sup>

**4,4'-([1,1'-Biphenyl]-4,4'-diyl)bis(2-methylbut-3-in-2-ol) (117)**



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XXVII durchgeführt, dazu wurden 0.500 g (1.6 mmol) 1-Bromnaphthalin **H'** mit 0.4 mL (3.8 mmol) 2-Methyl-but-3-in-2-ol (**109**) umgesetzt. Nach der Reaktion wurde das Produkt säulenchromatographisch (PE:EE = 8:1) aufgereinigt. Im Anschluss wurde ein gelb-brauner Feststoff isoliert. Die variierenden Reaktionsbedingungen und entsprechenden Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

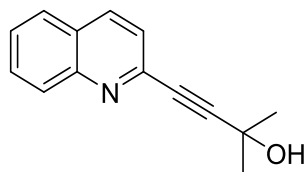
**Tabelle 81:** Variierende Reaktionsbedingungen und Ausbeuten zum Produkt 4,4'-([1,1'-Biphenyl]-4,4'-diyl)bis(2-methylbut-3-in-2-ol) (**117**).

Lfd.-Nr.	Kat.	Auswaage [g]	Ausbeute [%]	Reaktionszeit [h]
1	<b>Kat. 1</b>	0.100	20	5
2	<b>Kat. 2</b>	0.161	32	5
3	<b>Kat. 8</b>	0.130	25	48

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 1.49 (s, 12 H), 5.51 (bs, 2 H), 7.48 (d,  $J_{H,H} = 8.4$  Hz, 4 H), 7.70 (d,  $J_{H,H} = 8.4$  Hz, 4 H) ppm.<sup>clxii</sup>

<sup>clxi</sup> Das Spektrum stimmt mit den entsprechenden Literaturstellen<sup>[114,236]</sup> überein.

<sup>clxii</sup> Das Spektrum stimmt mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[237]</sup> überein.

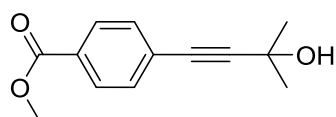
**2-Methyl-4-(quinolin-2-yl)but-3-in-2-ol (118)**

Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XXVII durchgeführt, dazu wurden 0.500 g (2.4 mmol) 2-Bromchinolin **I'** mit 0.6 mL (6.0 mmol) 2-Methyl-but-3-in-2-ol (**109**) über 5 h umgesetzt. Nach der Reaktion wurde das Produkt säulenchromatographisch (PE:EE = 2:1) aufgereinigt. Im Anschluss wurde ein gelb-brauner Feststoff isoliert. Die variierenden Katalysatoren und die entsprechenden Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

**Tabelle 82:** Variierende Reaktionsbedingungen und Ausbeuten zum Produkt 2-Methyl-4-(quinolin-2-yl)but-3-in-2-ol (**118**).

Lfd.-Nr.	Kat.	Auswaage [g]	Ausbeute [%]
1	<b>Kat. 1</b>	0.42	85
2	<b>Kat. 2</b>	0.49	97
3	<b>Kat. 6</b>	0.48	95

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.69 (s, 6 H), 5.58 (br. s, 1 H), 7.50-7.54 (m, 1 H), 7.66-7.72 (m, 2 H), 8.10-8.15 (m, 2 H), 9.06-9.07 (m, 1 H) ppm.<sup>clxiii</sup>

**(3-Hydroxy-3-methylbut-1-in-1-yl)benzoesäuremethylester (119)**

Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XXVII durchgeführt, dazu wurden 1.000 g (4.0 mmol) Methyl-4-brombenzoat **J'** und 1.2 mL (12.0 mmol) 2-Methyl-but-3-in-2-ol (**109**) eingesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE:EE = 2:1) aufgereinigt. Im Anschluss wurde ein gelber Feststoff erhalten. Die Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

<sup>clxiii</sup> Das Spektrum stimmt mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[238]</sup> überein.

**Tabelle 83:** Variierende Reaktionsbedingungen und Ausbeuten zum Produkt (3-Hydroxy-3-methylbut-1-in-1-yl)benzoesäuremethylester (**119**).

Lfd.-Nr.	Kat.	Auswaage [g]	Ausbeute [%]
1	Kat. 1	0.92	91
2	Kat. 2	0.98	97
3	Kat. 6	0.96	95

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.63 (s, 6 H), 2.29 (s, 1 H), 3.91 (s, 3 H), 7.46-7.50 (m, 2 H), 7.97-8.01 (m, 2 H) ppm.<sup>clxiv</sup>

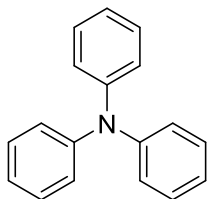
**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 31.4 (+, 2 C), 52.3 (+, 1 C), 65.6 (o, 1 C), 81.4 (o, 1 C), 96.8 (o, 1 C), 127.5 (o, 1 C), 129.4 (+, 2 C), 129.5 (o, 1 C), 131.6 (+, 2 C), 166.6 (o, 1 C) ppm.

## 7.21 Versuche zu Kapitel 4.7

### Allgemeine Arbeitsvorschrift XXVIII:

Unter Inertbedingungen werden 10 mol-% Katalysator mit 2 Äquivalenten der halogenorganischen Verbindung in 20 mL Toluol (*abs.*) gelöst. Das Reaktionsgemisch wird 10 Min. bei RT gerührt und im Anschluss mit 0.075 g (0.4 mmol) Diphenylamin und 0.424 g (2.0 mmol) Kaliumphosphat versetzt. Dann wird das Reaktionsgemisch für 12 h bei 100 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt anschließend säulenchromatographisch (PE:DCM = 1:1) aufgereinigt.

### *N,N,N*-Triphenylamin (**121**)



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XXVIII durchgeführt, dabei wurden 0.150 g (1.0 mmol) Brombenzol (**99** bzw. **A'**) umgesetzt. Anschließend wurde ein bräunlicher Feststoff erhalten. Die variierenden Reaktionsbedingungen und entsprechenden Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

<sup>clxiv</sup> Die Spektren stimmen mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[239]</sup> überein.



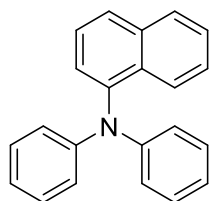
**Tabelle 84:** Variierende Reaktionsbedingungen und Ausbeuten zum Produkt *N,N,N*-Triphenylamin (**121**).

Lfd.-Nr.	Kat.	Auswaage [g]	Ausbeute [%]
1	<b>Kat. 1</b>	0.050	45
2	<b>Kat. 2</b>	0.109	98
3	<b>Kat. 5</b>	0.099	88

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.20-7.29 (m, 9 H), 7.47 (d, *J*<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 6 H) ppm.<sup>clxv</sup>

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 122.6 (o, 3 C), 126.9 (+, 3 C), 130.1 (+, 6 C), 131.6 (+, 6 C) ppm.

### *N,N*-Diphenylnaphthalin-1-amin (**122**)



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XXVIII durchgeführt, dabei wurden 0.150 g (0.9 mmol) 1-Bromnaphthalin **B'** umgesetzt. Anschließend wurde ein bräunlicher Feststoff erhalten. Die variierenden Reaktionsbedingungen und entsprechenden Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

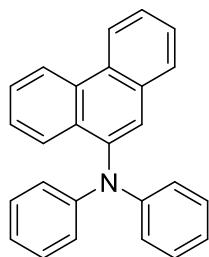
**Tabelle 85:** Variierende Reaktionsbedingungen und Ausbeuten zum Produkt *N,N*-Diphenylnaphthalin-1-amin (**122**).

Lfd.-Nr.	Kat.	Auswaage [g]	Ausbeute [%]
1	<b>Kat. 1</b>	0.061	48
2	<b>Kat. 2</b>	0.122	95
3	<b>Kat. 5</b>	0.106	82

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.88 (t, *J*<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 1 H), 7.01 (d, *J*<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 2 H), 7.20-7.26 (m, 3 H), 7.45-7.50 (m, 2 H), 7.52-7.56 (m, 2 H), 7.72-7.78 (m, 5 H), 8.20 (d, *J*<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 2 H) ppm.<sup>clxvi</sup>

<sup>clxv</sup> Die Spektren stimmen mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[240]</sup> überein.

<sup>clxvi</sup> Das Spektrum stimmt mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[240]</sup> überein.

***N,N*-Diphenylphenanthren-9-amin (122)**

Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XXVIII durchgeführt, dazu wurden 0.150 g (0.8 mmol) 9-Bromphenanthren **C'** umgesetzt. Anschließend wurde ein bräunlicher Feststoff erhalten. Die variierenden Reaktionsbedingungen und entsprechenden Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

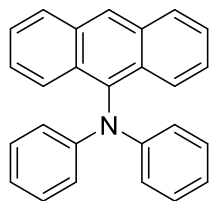
**Tabelle 86:** Variierende Reaktionsbedingungen und Ausbeuten zum Produkt *N,N*-Diphenylphenanthren-9-amin (**122**).

Lfd.-Nr.	Kat.	Auswaagen [g]	Ausbeute [%]
1	<b>Kat. 1</b>	0.031	20
2	<b>Kat. 2</b>	0.107	70
3	<b>Kat. 5</b>	0.095	62

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.51 (t,  $J_{\text{H,H}}$  = 8.5 Hz, 2 H), 7.53-7.65 (m, 7 H), 7.71 (d,  $J_{\text{H,H}}$  = 8.5 Hz, 2 H), 8.03 (s, 2 H), 8.30-8.28 (m, 2 H), 8.56-8.62 (m, 4 H) ppm.<sup>clxvii</sup>

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 120.7 (o, 2 C), 121.7 (+, 2 C), 121.8 (+, 1 C), 126.0 (+, 1 C), 126.2 (+, 2 C), 126.4 (+, 4 C), 126.5 (+, 1 C), 126.8 (+, 2 C), 127.1 (+, 2 C), 128.8 (o, 1 C), 129.3 (o, 1 C), 129.5 (+, 4 C), 130.3 (o, 1 C), 131.2 (o, 2 C) ppm.

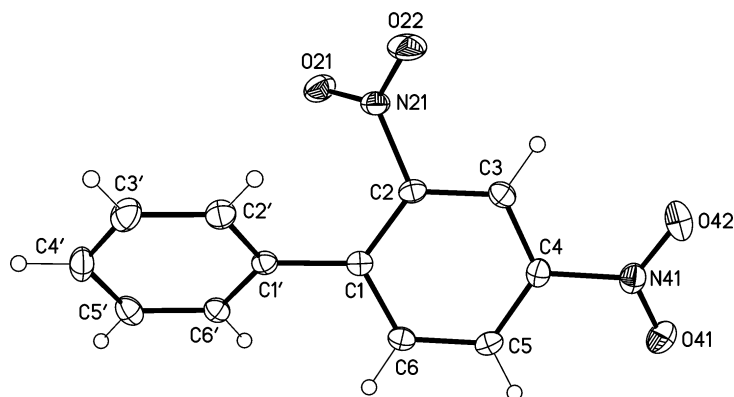
<sup>clxvii</sup> Die Spektren stimmen mit der entsprechenden Literaturstelle<sup>[164]</sup> überein.

***N,N*-Diphenylanthracen-9-amin (124)**

Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift XXVIII durchgeführt, dazu wurden 0.150 g (0.8 mmol) 9-Bromantracen **D'** mit **Kat. 1**, **Kat. 2** und **Kat. 5** umgesetzt. Es konnte kein Produkt isoliert werden.

## 8 Kristallstrukturdaten

### 8.1 2,4-Dinitro-1,1'-biphenyl



**Tabelle 87:** Kristalldaten zu 2,4-Dinitro-1,1'-biphenyl (**40**).

Kristalldaten	
$C_{12}H_8N_2O_4$	$D_x = 1.502 \text{ Mg m}^{-3}$
$M_r = 244.20$	Cu $K\alpha$ radiation, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$
Orthorhombic, $P2_12_12_1$ (no.19)	Cell parameters from 9329 reflections
$a = 5.4638 (1) \text{ \AA}$	$\theta = 5.0\text{--}72.0^\circ$
$b = 13.8666 (4) \text{ \AA}$	$\mu = 0.98 \text{ mm}^{-1}$
$c = 14.2578 (4) \text{ \AA}$	$T = 123 \text{ K}$
$V = 1080.23 (5) \text{ \AA}^3$	Blocks, colourless
$Z = 4$	$0.20 \times 0.15 \times 0.05 \text{ mm}$
$F(000) = 504$	

**Tabelle 88:** Datenakquise zu 2,4-Dinitro-1,1'-biphenyl (**40**).

Datenakquise	
Bruker D8 VENTURE diffractometer with Photon100 detector	2130 independent reflections
Radiation source: INCOATEC microfocus sealed tube	2084 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Detector resolution: $10.4167 \text{ pixels mm}^{-1}$	$R_{\text{int}} = 0.026$
rotation in $\phi$ and $\omega$ , $1^\circ$ , shutterless scans	$\theta_{\text{max}} = 72.1^\circ$ , $\theta_{\text{min}} = 4.5^\circ$
Absorption correction: multi-scan <i>SADABS</i> (Sheldrick, 2014)	$h = -6 \rightarrow 6$
$T_{\text{min}} = 0.855$ , $T_{\text{max}} = 0.958$	$k = -17 \rightarrow 16$
10503 measured reflections	$l = -17 \rightarrow 17$

**Tabelle 89:** Datenverfeinerung von 2,4-Dinitro-1,1'-biphenyl (**40**).

Datenverfeinerung	
Refinement on $F^2$	Hydrogen site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	H-atom parameters constrained
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.024$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0315P)^2 + 0.2384P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$wR(F^2) = 0.062$	$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$
$S = 1.06$	$\Delta_{\max} = 0.16 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
2130 reflections	$\Delta_{\min} = -0.13 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
164 parameters	Extinction correction: <i>SHELXL2014/7</i> (Sheldrick 2014, $F_c^* = kFc[1 + 0.001 \times Fc^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$
0 restraints	Extinction coefficient: 0.0066 (7)
Primary atom site location: structure-invariant direct methods	Absolute structure: Flack x determined using 840 quotients [(I+)-(I-)]/[(I+)+(I-)] (Parsons, Flack and Wagner, Acta Cryst. B69 (2013) 249-259).
Secondary atom site location: difference Fourier map	Absolute structure parameter: 0.06 (6)

**Details zur Rechnung**

Data collection: *APEX3*; cell refinement: *APEX3*; data reduction: *SAINT*; program(s) used to solve structure: *SHELXS97*; program(s) used to refine structure: *SHELXL2014/7* (Sheldrick, 2014); molecular graphics: *SHELXTL*; software used to prepare material for publication: *publCIF*.<sup>[241]</sup>

**Spezielle Details**

*Experimental.* dx = 40 mm, 1 deg., 7+1 runs, 1659 frames, 8/12/16 sec./frame

*Geometry.* All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

**Tabelle 90:** Atomkoordinaten von 2,4-Dinitro-1,1'-biphenyl (**40**).

Fraktionale Atomkoordinaten und isotrope oder äquivalentenisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}$ ]				
	<i>X</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
C1	0.4004 (3)	0.70604 (11)	0.26609 (10)	0.0141 (3)
C2	0.2817 (3)	0.64498 (10)	0.20237 (11)	0.0152 (3)
N21	0.3666 (3)	0.54528 (10)	0.18782 (10)	0.0183 (3)
O21	0.5877 (2)	0.53176 (9)	0.18128 (8)	0.0242 (3)
O22	0.2111 (3)	0.48183 (8)	0.17934 (10)	0.0298 (3)
C3	0.0918 (3)	0.67397 (11)	0.14498 (11)	0.0167 (3)

Fortsetzung von Tabelle 90				
H3	0.0062	0.6293	0.1066	0.020*
C4	0.0317 (3)	0.77070 (11)	0.14576 (10)	0.0165 (3)
N41	-0.1723 (3)	0.80260 (10)	0.08662 (9)	0.0205 (3)
O41	-0.1931 (3)	0.88882 (9)	0.07008 (10)	0.0333 (3)
O42	-0.3146 (2)	0.74042 (9)	0.05800 (8)	0.0265 (3)
C5	0.1553 (3)	0.83696 (11)	0.20091 (11)	0.0170 (3)
H5	0.1193	0.9038	0.1968	0.020*
C6	0.3331 (3)	0.80338 (11)	0.26232 (11)	0.0164 (3)
H6	0.4115	0.8479	0.3031	0.020*
C1'	0.5750 (3)	0.67168 (11)	0.33840 (10)	0.0150 (3)
C2'	0.5371 (3)	0.58456 (12)	0.38550 (11)	0.0197 (3)
H2'	0.3983	0.5461	0.3709	0.024*
C3'	0.7014 (4)	0.55383 (12)	0.45360 (12)	0.0241 (4)
H3'	0.6747	0.4944	0.4852	0.029*
C4'	0.9044 (3)	0.60964 (13)	0.47569 (11)	0.0236 (4)
H4'	1.0186	0.5878	0.5212	0.028*
C5'	0.9397 (3)	0.69741 (13)	0.43096 (11)	0.0207 (3)
H5'	1.0768	0.7363	0.4468	0.025*
C6'	0.7755 (3)	0.72844 (11)	0.36325 (11)	0.0164 (3)
H6'	0.7997	0.7890	0.3335	0.020*

**Tabelle 91:** Auslenkungsparameter von 2,4-Dinitro-1,1'-biphenyl (**40**).

Atomare Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ]						
	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
C1	0.0134 (7)	0.0144 (7)	0.0143 (7)	-0.0019 (6)	0.0035 (6)	0.0007 (5)
C2	0.0170 (8)	0.0123 (7)	0.0163 (7)	-0.0009 (6)	0.0031 (6)	0.0007 (5)
N21	0.0229 (8)	0.0137 (6)	0.0183 (6)	-0.0006 (5)	0.0000 (5)	-0.0016 (5)
O21	0.0224 (6)	0.0202 (6)	0.0301 (6)	0.0051 (5)	0.0021 (5)	-0.0027 (5)
O22	0.0306 (7)	0.0140 (6)	0.0448 (8)	-0.0065 (5)	-0.0028 (6)	-0.0039 (5)
C3	0.0166 (7)	0.0185 (7)	0.0149 (7)	-0.0022 (6)	0.0011 (6)	-0.0015 (6)
C4	0.0150 (8)	0.0207 (8)	0.0138 (7)	0.0018 (6)	0.0011 (6)	0.0022 (6)
N41	0.0187 (7)	0.0264 (7)	0.0164 (6)	0.0045 (6)	0.0005 (5)	0.0000 (5)
O41	0.0387 (8)	0.0247 (6)	0.0366 (7)	0.0126 (6)	-0.0117 (6)	0.0002 (5)
O42	0.0200 (6)	0.0374 (7)	0.0221 (6)	-0.0040 (6)	-0.0043 (5)	0.0038 (5)
C5	0.0194 (8)	0.0134 (7)	0.0182 (7)	0.0017 (6)	0.0027 (6)	0.0003 (6)
C6	0.0178 (8)	0.0145 (7)	0.0168 (7)	-0.0022 (6)	0.0010 (6)	-0.0015 (6)
C1'	0.0158 (8)	0.0153 (7)	0.0141 (6)	0.0009 (6)	0.0019 (6)	-0.0012 (5)
C2'	0.0206 (8)	0.0178 (7)	0.0208 (7)	-0.0014 (6)	0.0008 (6)	0.0011 (6)
C3'	0.0301 (9)	0.0214 (8)	0.0208 (8)	0.0034 (7)	0.0011 (7)	0.0057 (6)
C4'	0.0226 (8)	0.0319 (9)	0.0162 (7)	0.0081 (7)	-0.0021 (7)	0.0022 (6)
C5'	0.0159 (8)	0.0293 (9)	0.0169 (7)	-0.0002 (7)	0.0010 (6)	-0.0045 (6)

## Fortsetzung von Tabelle 91

C6'	0.0165 (7)	0.0181 (7)	0.0147 (7)	-0.0001 (6)	0.0020 (6)	-0.0012 (6)
-----	------------	------------	------------	-------------	------------	-------------

**Tabelle 92:** Bindungslängen im 2,4-Dinitro-1,1'-biphenyl (40).

Bindungslängen [Å]			
C1—C6	1.400 (2)	C5—H5	0.9500
C1—C2	1.401 (2)	C6—H6	0.9500
C1—C1'	1.483 (2)	C1'—C6'	1.395 (2)
C2—C3	1.381 (2)	C1'—C2'	1.398 (2)
C2—N21	1.4729 (19)	C2'—C3'	1.389 (2)
N21—O21	1.2264 (19)	C2'—H2'	0.9500
N21—O22	1.2289 (18)	C3'—C4'	1.389 (3)
C3—C4	1.381 (2)	C3'—H3'	0.9500
C3—H3	0.9500	C4'—C5'	1.388 (3)
C4—C5	1.385 (2)	C4'—H4'	0.9500
C4—N41	1.466 (2)	C5'—C6'	1.387 (2)
N41—O41	1.2239 (19)	C5'—H5'	0.9500
N41—O42	1.2307 (19)	C6'—H6'	0.9500
C5—C6	1.388 (2)		

**Tabelle 93:** Bindungswinkel im 2,4-Dinitro-1,1'-biphenyl (40).

Bindungswinkel [°]			
C6—C1—C2	115.84 (14)	C5—C6—C1	122.12 (15)
C6—C1—C1'	120.36 (14)	C5—C6—H6	118.9
C2—C1—C1'	123.67 (14)	C1—C6—H6	118.9
C3—C2—C1	123.79 (14)	C6'—C1'—C2'	118.81 (14)
C3—C2—N21	115.23 (13)	C6'—C1'—C1	120.03 (14)
C1—C2—N21	120.84 (14)	C2'—C1'—C1	121.10 (14)
O21—N21—O22	124.34 (14)	C3'—C2'—C1'	120.36 (16)
O21—N21—C2	117.68 (13)	C3'—C2'—H2'	119.8
O22—N21—C2	117.92 (13)	C1'—C2'—H2'	119.8
C4—C3—C2	117.17 (14)	C4'—C3'—C2'	120.24 (15)
C4—C3—H3	121.4	C4'—C3'—H3'	119.9
C2—C3—H3	121.4	C2'—C3'—H3'	119.9
C3—C4—C5	122.19 (15)	C5'—C4'—C3'	119.70 (15)
C3—C4—N41	117.99 (14)	C5'—C4'—H4'	120.1
C5—C4—N41	119.81 (14)	C3'—C4'—H4'	120.1
O41—N41—O42	124.17 (15)	C6'—C5'—C4'	120.14 (16)
O41—N41—C4	118.45 (14)	C6'—C5'—H5'	119.9
O42—N41—C4	117.36 (13)	C4'—C5'—H5'	119.9
C4—C5—C6	118.47 (14)	C5'—C6'—C1'	120.68 (14)
C4—C5—H5	120.8	C5'—C6'—H6'	119.7

## Fortsetzung von Tabelle 93

C6—C5—H5	120.8	C1'—C6'—H6'	119.7
----------	-------	-------------	-------

**Tabelle 94:** Torsionswinkel von 2,4-Dinitro-1,1'-biphenyl (**40**).

Torsionswinkel [°]			
C6—C1—C2—C3	-6.4 (2)	N41—C4—C5—C6	174.38 (13)
C1'—C1—C2—C3	169.50 (15)	C4—C5—C6—C1	3.8 (2)
C6—C1—C2—N21	169.10 (14)	C2—C1—C6—C5	1.5 (2)
C1'—C1—C2—N21	-15.0 (2)	C1'—C1—C6—C5	-174.55 (15)
C3—C2—N21—O21	132.54 (16)	C6—C1—C1'—C6'	-39.0 (2)
C1—C2—N21—O21	-43.4 (2)	C2—C1—C1'—C6'	145.26 (15)
C3—C2—N21—O22	-44.64 (19)	C6—C1—C1'—C2'	138.31 (16)
C1—C2—N21—O22	139.45 (16)	C2—C1—C1'—C2'	-37.5 (2)
C1—C2—C3—C4	5.6 (2)	C6'—C1'—C2'—C3'	-2.1 (2)
N21—C2—C3—C4	-170.20 (14)	C1—C1'—C2'—C3'	-179.46 (15)
C2—C3—C4—C5	0.3 (2)	C1'—C2'—C3'—C4'	0.2 (3)
C2—C3—C4—N41	-178.91 (13)	C2'—C3'—C4'—C5'	1.5 (3)
C3—C4—N41—O41	-163.86 (15)	C3'—C4'—C5'—C6'	-1.2 (2)
C5—C4—N41—O41	16.9 (2)	C4'—C5'—C6'—C1'	-0.8 (2)
C3—C4—N41—O42	17.3 (2)	C2'—C1'—C6'—C5'	2.4 (2)
C5—C4—N41—O42	-161.92 (15)	C1—C1'—C6'—C5'	179.78 (14)
C3—C4—C5—C6	-4.9 (2)		

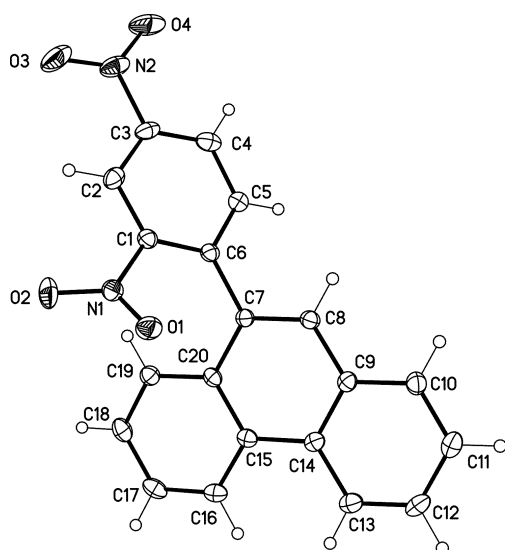
**Tabelle 95:** Wasserstoffbrückenbindungen von 2,4-Dinitro-1,1'-biphenyl (**40**).

Wasserstoffbrückenbindungen [Å]				
<i>D</i> —H··· <i>A</i>	<i>D</i> —H	H··· <i>A</i>	<i>D</i> ··· <i>A</i>	<i>D</i> —H··· <i>A</i>
C3—H3···O21 <sup>i</sup>	0.95	2.86	3.426 (2)	119
C5—H5···O21 <sup>ii</sup>	0.95	2.95	3.477 (2)	116
C5—H5···O22 <sup>iii</sup>	0.95	2.75	3.310 (2)	119

Symmetry codes: (i)  $x-1, y, z$ ; (ii)  $-x+1, y+1/2, -z+1/2$ ; (iii)  $-x, y+1/2, -z+1/2$ .



## 8.2 9-(2,4-Dinitrophenyl)phenanthren



**Tabelle 96:** Kristalldaten von 9-(2,4-Dinitrophenyl)phenanthren (**42**).

Kristalldaten	
$C_{20}H_{12}N_2O_4$	$D_x = 1.467 \text{ Mg m}^{-3}$
$M_r = 344.32$	Cu $K\alpha$ radiation, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$
Orthorhombic, $P2_12_12_1$ (no.19)	Cell parameters from 9846 reflections
$a = 7.8148 (3) \text{ \AA}$	$\theta = 4.1\text{--}72.1^\circ$
$b = 9.2001 (4) \text{ \AA}$	$\mu = 0.86 \text{ mm}^{-1}$
$c = 21.6809 (9) \text{ \AA}$	$T = 123 \text{ K}$
$V = 1558.79 (11) \text{ \AA}^3$	Blocks, yellow
$Z = 4$	$0.20 \times 0.12 \times 0.04 \text{ mm}$
$F(000) = 712$	

**Tabelle 97:** Datenakquise von 9-(2,4-Dinitrophenyl)phenanthren (**42**).

Datenakquise	
Bruker D8 Venture diffractometer with Photon100 detector	3035 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Radiation source: I $\mu$ S microfocus	$R_{\text{int}} = 0.023$
rotation in $\phi$ and $\omega$ , $0.5^\circ$ , shutterless scans	$\theta_{\text{max}} = 72.1^\circ$ , $\theta_{\text{min}} = 4.1^\circ$
Absorption correction: multi-scan	$h = -9 \rightarrow 9$
<i>SADABS</i> (Sheldrick, 2015)	
$T_{\text{min}} = 0.817$ , $T_{\text{max}} = 0.971$	$k = -11 \rightarrow 11$
21780 measured reflections	$l = -26 \rightarrow 25$
3073 independent reflections	

**Tabelle 98:** Datenverfeinerung von 9-(2,4-Dinitrophenyl)phenanthren (**42**).

Datenverfeinerung	
Refinement on $F^2$	Hydrogen site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	H-atom parameters constrained
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.024$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0416P)^2 + 0.283P]$ where
	$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$wR(F^2) = 0.068$	$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$
$S = 1.05$	$\Delta_{\max} = 0.21 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
3073 reflections	$\Delta_{\min} = -0.16 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
237 parameters	Extinction correction: <i>SHELXL</i> ,
	$F_c^* = kFc[1 + 0.001xFc^2\lambda^3/\sin(2\theta)]^{-1/4}$
0 restraints	Extinction coefficient: 0.0026 (4)
Primary atom site location: structure-invariant direct methods	Absolute structure: Refined as an inversion twin. The absolute configuration/structure could not reliably been established by anomalous dispersion effects in diffraction measurement on the crystal. It is probably a racemic/inersion twin. Determination of absolute structure using Bayesian statistics on Bijvoet differences (Hooft, Straver and Spek, 2008) or Parsons x-parameter: Hooft's y = 0.46(3) Parson's x = 0.46(3)
Secondary atom site location: difference Fourier map	Absolute structure parameter: 0.43 (19)

**Details zur Rechnung**

Data collection: *APEX2*; cell refinement: *SAINT*; data reduction: *SAINT*; program(s) used to solve structure: *SHELXS97*; program(s) used to refine structure: *SHELXL2014* (Sheldrick, 2014); molecular graphics: *SHELXTL*; software used to prepare material for publication: *publCIF*.<sup>[241]</sup>

**Spezielle Details**

*Experimental.* dx = 35 mm, 0.5 deg., 11+1 runs, 3768 frames, 10/15/20 sec./frame

*Geometry.* All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

*Refinement.* Refined as a 2-component inversion twin.

**Tabelle 99:** Atomkoordinaten von 9-(2,4-Dinitrophenyl)phenanthren (**42**).

Fraktionale Atomkoordinaten und isotrope oder äquivalentenisotrope Auslenkungsparameter [Å]				
	<i>X</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>iso</sub> */ <i>U</i> <sub>eq</sub>
C1	0.63744 (19)	0.71204 (15)	0.62170 (7)	0.0163 (3)
N1	0.72452 (17)	0.56952 (13)	0.62125 (6)	0.0192 (3)
O1	0.79178 (15)	0.52930 (12)	0.57328 (5)	0.0236 (3)
O2	0.72764 (19)	0.50081 (13)	0.66982 (5)	0.0336 (3)
C2	0.65497 (19)	0.79237 (18)	0.67503 (7)	0.0192 (3)
H2	0.7102	0.7537	0.7104	0.023*
C3	0.5887 (2)	0.93163 (17)	0.67470 (7)	0.0201 (3)
N2	0.61095 (19)	1.02181 (17)	0.73017 (6)	0.0278 (3)
O3	0.67094 (18)	0.96436 (16)	0.77638 (5)	0.0380 (3)
O4	0.5706 (2)	1.14992 (16)	0.72673 (6)	0.0404 (4)
C4	0.5068 (2)	0.98970 (17)	0.62393 (7)	0.0218 (3)
H4	0.4652	1.0867	0.6246	0.026*
C5	0.4864 (2)	0.90341 (16)	0.57194 (7)	0.0184 (3)
H5	0.4275	0.9417	0.5372	0.022*
C6	0.55038 (18)	0.76157 (15)	0.56930 (7)	0.0147 (3)
C7	0.52117 (19)	0.67393 (15)	0.51237 (6)	0.0138 (3)
C8	0.56850 (19)	0.73124 (16)	0.45723 (7)	0.0157 (3)
H8	0.6134	0.8272	0.4561	0.019*
C9	0.55289 (19)	0.65174 (16)	0.40062 (7)	0.0155 (3)
C10	0.6132 (2)	0.71088 (17)	0.34466 (7)	0.0193 (3)
H10	0.6571	0.8072	0.3440	0.023*
C11	0.6094 (2)	0.63105 (18)	0.29117 (7)	0.0226 (3)
H11	0.6510	0.6717	0.2538	0.027*
C12	0.5437 (2)	0.48925 (19)	0.29200 (7)	0.0229 (3)
H12	0.5422	0.4335	0.2551	0.027*
C13	0.4812 (2)	0.43004 (17)	0.34582 (7)	0.0199 (3)
H13	0.4361	0.3342	0.3454	0.024*
C14	0.48313 (18)	0.50952 (17)	0.40164 (6)	0.0154 (3)
C15	0.41766 (18)	0.45177 (16)	0.45940 (7)	0.0151 (3)
C16	0.3357 (2)	0.31558 (17)	0.46275 (7)	0.0192 (3)
H16	0.3217	0.2600	0.4262	0.023*
C17	0.2756 (2)	0.26132 (16)	0.51757 (7)	0.0221 (3)
H17	0.2218	0.1687	0.5186	0.027*
C18	0.2932 (2)	0.34175 (16)	0.57205 (7)	0.0211 (3)
H18	0.2499	0.3046	0.6098	0.025*
C19	0.37354 (19)	0.47500 (16)	0.57059 (7)	0.0173 (3)
H19	0.3855	0.5291	0.6077	0.021*

## Fortsetzung von Tabelle 99

C20	0.43846 (18)	0.53266 (15)	0.51486 (7)	0.0143 (3)
-----	--------------	--------------	-------------	------------

**Tabelle 100:** Auslenkungsparameter von 9-(2,4-Dinitrophenyl)phenanthren (**42**).

	Atomare Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ]					
	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
C1	0.0176 (7)	0.0150 (7)	0.0164 (7)	-0.0018 (6)	0.0015 (6)	0.0000 (5)
N1	0.0211 (6)	0.0171 (6)	0.0195 (6)	-0.0003 (5)	-0.0054 (5)	0.0006 (5)
O1	0.0264 (6)	0.0209 (5)	0.0234 (5)	0.0043 (5)	0.0009 (5)	-0.0039 (4)
O2	0.0496 (8)	0.0297 (6)	0.0215 (6)	0.0082 (6)	-0.0076 (5)	0.0092 (5)
C2	0.0186 (7)	0.0244 (8)	0.0146 (6)	-0.0054 (6)	0.0020 (6)	-0.0010 (6)
C3	0.0198 (7)	0.0234 (8)	0.0173 (7)	-0.0078 (6)	0.0055 (6)	-0.0082 (6)
N2	0.0267 (7)	0.0340 (8)	0.0227 (7)	-0.0080 (7)	0.0076 (6)	-0.0134 (6)
O3	0.0445 (8)	0.0504 (8)	0.0192 (6)	-0.0097 (7)	0.0017 (5)	-0.0131 (5)
O4	0.0470 (8)	0.0317 (7)	0.0423 (8)	-0.0024 (6)	0.0059 (7)	-0.0227 (6)
C4	0.0219 (7)	0.0165 (7)	0.0270 (7)	-0.0017 (6)	0.0043 (6)	-0.0047 (6)
C5	0.0205 (7)	0.0168 (7)	0.0180 (7)	-0.0002 (6)	-0.0004 (6)	0.0001 (6)
C6	0.0151 (7)	0.0142 (6)	0.0148 (7)	-0.0033 (6)	0.0024 (5)	-0.0002 (5)
C7	0.0137 (7)	0.0132 (7)	0.0143 (6)	0.0009 (5)	-0.0015 (5)	-0.0002 (5)
C8	0.0166 (7)	0.0135 (7)	0.0171 (7)	-0.0008 (5)	-0.0019 (5)	-0.0001 (5)
C9	0.0148 (7)	0.0168 (7)	0.0149 (6)	0.0021 (6)	-0.0015 (5)	0.0002 (5)
C10	0.0206 (7)	0.0196 (7)	0.0177 (7)	-0.0005 (6)	-0.0008 (6)	0.0025 (6)
C11	0.0236 (8)	0.0280 (8)	0.0161 (7)	0.0022 (7)	0.0019 (6)	0.0007 (6)
C12	0.0250 (8)	0.0271 (8)	0.0165 (7)	0.0034 (7)	-0.0004 (6)	-0.0074 (6)
C13	0.0207 (7)	0.0190 (7)	0.0200 (7)	0.0009 (6)	-0.0023 (6)	-0.0038 (6)
C14	0.0137 (6)	0.0167 (7)	0.0157 (6)	0.0025 (6)	-0.0023 (5)	-0.0017 (5)
C15	0.0128 (6)	0.0139 (6)	0.0185 (7)	0.0018 (5)	-0.0013 (5)	-0.0005 (5)
C16	0.0184 (7)	0.0160 (7)	0.0231 (7)	-0.0010 (6)	-0.0017 (6)	-0.0037 (6)
C17	0.0202 (7)	0.0144 (6)	0.0317 (8)	-0.0049 (6)	0.0012 (6)	0.0010 (6)
C18	0.0199 (7)	0.0197 (7)	0.0238 (7)	-0.0012 (6)	0.0044 (6)	0.0058 (6)
C19	0.0174 (6)	0.0165 (7)	0.0181 (6)	0.0013 (6)	-0.0001 (5)	-0.0001 (6)
C20	0.0126 (6)	0.0131 (6)	0.0172 (6)	0.0017 (5)	-0.0011 (5)	0.0017 (5)

**Tabelle 101:** Bindungslängen im 9-(2,4-Dinitrophenyl)phenanthren (**42**).

Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ]			
C1-C2	1.379 (2)	C9-C14	1.418 (2)
C1-C6	1.400 (2)	C10-C11	1.373 (2)
C1-N1	1.4772 (19)	C10-H10	0.9500
N1-O1	1.2226 (17)	C11-C12	1.402 (2)
N1-O2	1.2285 (17)	C11-H11	0.9500

Fortsetzung von Tabelle 101			
C2-C3	1.382 (2)	C12-C13	1.377 (2)
C2-H2	0.9500	C12-H12	0.9500
C3-C4	1.381 (2)	C13-C14	1.4141 (19)
C3-N2	1.4715 (19)	C13-H13	0.9500
N2-O4	1.222 (2)	C14-C15	1.453 (2)
N2-O3	1.226 (2)	C15-C16	1.409 (2)
C4-C5	1.388 (2)	C15-C20	1.4234 (19)
C4-H4	0.9500	C16-C17	1.372 (2)
C5-C6	1.399 (2)	C16-H16	0.9500
C5-H5	0.9500	C17-C18	1.401 (2)
C6-C7	1.4917 (19)	C17-H17	0.9500
C7-C8	1.358 (2)	C18-C19	1.378 (2)
C7-C20	1.4526 (19)	C18-H18	0.9500
C8-C9	1.434 (2)	C19-C20	1.414 (2)
C8-H8	0.9500	C19-H19	0.9500
C9-C10	1.411 (2)		

**Tabelle 102:** Bindungswinkel im 9-(2,4-Dinitrophenyl)phenanthren (**42**).

Bindungswinkel [°]			
C2-C1-C6	123.65 (14)	C11-C10-C9	120.84 (14)
C2-C1-N1	115.81 (13)	C11-C10-H10	119.6
C6-C1-N1	120.48 (12)	C9-C10-H10	119.6
O1-N1-O2	124.39 (13)	C10-C11-C12	119.66 (14)
O1-N1-C1	118.18 (12)	C10-C11-H11	120.2
O2-N1-C1	117.40 (13)	C12-C11-H11	120.2
C1-C2-C3	117.08 (14)	C13-C12-C11	120.58 (14)
C1-C2-H2	121.5	C13-C12-H12	119.7
C3-C2-H2	121.5	C11-C12-H12	119.7
C4-C3-C2	122.45 (14)	C12-C13-C14	121.12 (14)
C4-C3-N2	119.22 (14)	C12-C13-H13	119.4
C2-C3-N2	118.32 (14)	C14-C13-H13	119.4
O4-N2-O3	124.35 (14)	C13-C14-C9	117.90 (13)
O4-N2-C3	117.60 (15)	C13-C14-C15	123.01 (13)
O3-N2-C3	118.03 (14)	C9-C14-C15	119.09 (13)
C3-C4-C5	118.64 (14)	C16-C15-C20	118.24 (13)
C3-C4-H4	120.7	C16-C15-C14	121.97 (13)
C5-C4-H4	120.7	C20-C15-C14	119.78 (13)
C4-C5-C6	121.73 (15)	C17-C16-C15	121.59 (14)
C4-C5-H5	119.1	C17-C16-H16	119.2

## Fortsetzung von Tabelle 102

C6-C5-H5	119.1	C15-C16-H16	119.2
C5-C6-C1	116.36 (13)	C16-C17-C18	120.32 (13)
C5-C6-C7	118.91 (13)	C16-C17-H17	119.8
C1-C6-C7	124.72 (13)	C18-C17-H17	119.8
C8-C7-C20	120.08 (13)	C19-C18-C17	119.70 (14)
C8-C7-C6	118.48 (12)	C19-C18-H18	120.2
C20-C7-C6	121.40 (12)	C17-C18-H18	120.2
C7-C8-C9	122.16 (13)	C18-C19-C20	121.14 (13)
C7-C8-H8	118.9	C18-C19-H19	119.4
C9-C8-H8	118.9	C20-C19-H19	119.4
C10-C9-C14	119.86 (13)	C19-C20-C15	119.00 (13)
C10-C9-C8	120.72 (13)	C19-C20-C7	121.81 (13)
C14-C9-C8	119.35 (13)	C15-C20-C7	119.16 (13)

**Tabelle 103:** Torsionswinkel im 9-(2,4-Dinitrophenyl)phenanthren (**42**).

Torsionswinkel [°]			
C2-C1-N1-O1	-142.20 (14)	C8-C9-C10-C11	175.42 (15)
C6-C1-N1-O1	35.00 (19)	C9-C10-C11-C12	0.4 (2)
C2-C1-N1-O2	36.16 (19)	C10-C11-C12-C13	0.8 (2)
C6-C1-N1-O2	-146.64 (14)	C11-C12-C13-C14	-0.7 (2)
C6-C1-C2-C3	-3.0 (2)	C12-C13-C14-C9	-0.6 (2)
N1-C1-C2-C3	174.06 (13)	C12-C13-C14-C15	179.61 (14)
C1-C2-C3-C4	0.5 (2)	C10-C9-C14-C13	1.7 (2)
C1-C2-C3-N2	-177.84 (13)	C8-C9-C14-C13	-175.40 (13)
C4-C3-N2-O4	-7.1 (2)	C10-C9-C14-C15	-178.47 (13)
C2-C3-N2-O4	171.30 (15)	C8-C9-C14-C15	4.42 (19)
C4-C3-N2-O3	173.96 (15)	C13-C14-C15-C16	-4.8 (2)
C2-C3-N2-O3	-7.6 (2)	C9-C14-C15-C16	175.39 (13)
C2-C3-C4-C5	1.7 (2)	C13-C14-C15-C20	174.09 (13)
N2-C3-C4-C5	-179.90 (14)	C9-C14-C15-C20	-5.72 (19)
C3-C4-C5-C6	-1.7 (2)	C20-C15-C16-C17	0.5 (2)
C4-C5-C6-C1	-0.6 (2)	C14-C15-C16-C17	179.42 (14)
C4-C5-C6-C7	178.91 (14)	C15-C16-C17-C18	0.6 (2)
C2-C1-C6-C5	3.1 (2)	C16-C17-C18-C19	-1.0 (2)
N1-C1-C6-C5	-173.90 (13)	C17-C18-C19-C20	0.2 (2)
C2-C1-C6-C7	-176.42 (13)	C18-C19-C20-C15	0.9 (2)
N1-C1-C6-C7	6.6 (2)	C18-C19-C20-C7	179.04 (14)
C5-C6-C7-C8	53.33 (18)	C16-C15-C20-C19	-1.2 (2)
C1-C6-C7-C8	-127.18 (15)	C14-C15-C20-C19	179.82 (13)

---

**Fortsetzung von Tabelle 103**


---

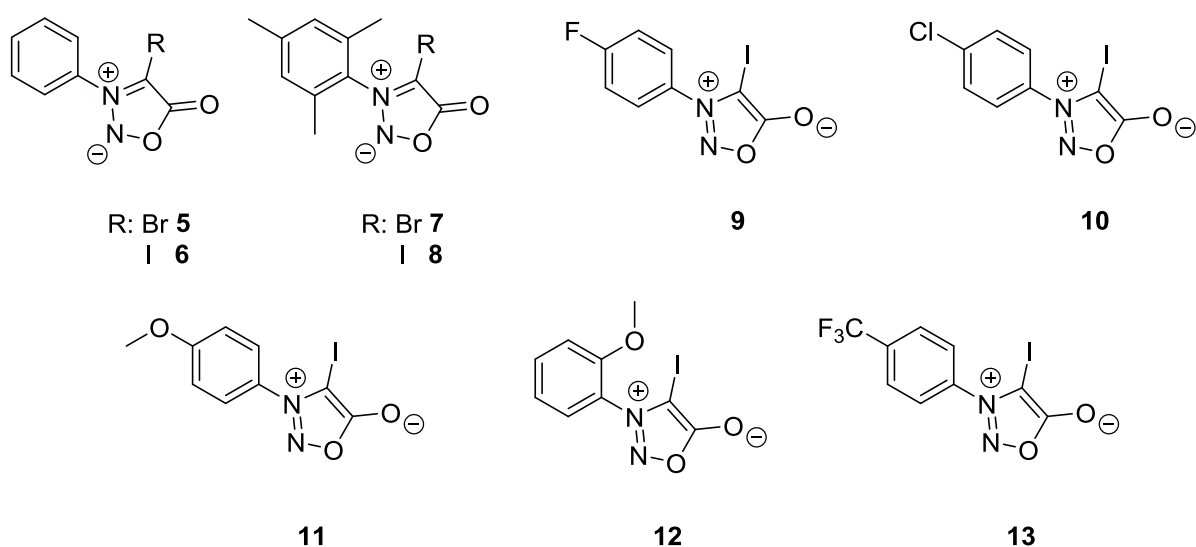
C5-C6-C7-C20	-124.43 (15)	C16-C15-C20-C7	-179.43 (13)
C1-C6-C7-C20	55.1 (2)	C14-C15-C20-C7	1.6 (2)
C20-C7-C8-C9	-5.3 (2)	C8-C7-C20-C19	-174.24 (14)
C6-C7-C8-C9	176.87 (14)	C6-C7-C20-C19	3.5 (2)
C7-C8-C9-C10	-175.95 (14)	C8-C7-C20-C15	3.9 (2)
C7-C8-C9-C14	1.1 (2)	C6-C7-C20-C15	-178.38 (13)
C14-C9-C10-C11	-1.6 (2)		

---

Symmetry codes: (i)  $x-1, y, z$ ; (ii)  $-x+1, y+1/2, -z+1/2$ ; (iii)  $-x, y+1/2, -z+1/2$ .

## 9 Zusammenfassung

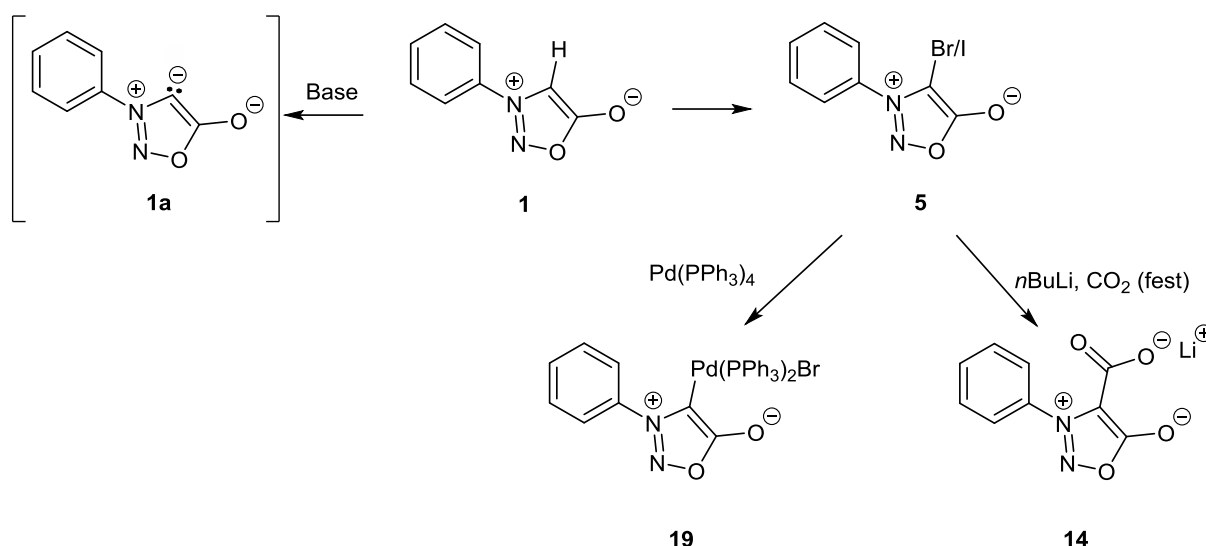
Im ersten Teil dieser Arbeit wurden verschiedene Sydnone mit unterschiedlichen aromatischen oder aliphatischen Resten, die sowohl sterisch anspruchsvoll als auch elektronenziehend variieren konnten, mit unterschiedlichen Ausbeuten dargestellt. Dazu wurden die Syntheserouten von EARL und MACKENEY<sup>[10]</sup>, sowie SHI *et al.*<sup>[23]</sup> mit einigen Modifizierungen verwendet. Sowohl die Nitrosierung als auch die Verseifung wurde den jeweiligen Glycinen angepasst. Die nachfolgenden Halogenierungen der entsprechenden Sydnone orientieren sich an den Veröffentlichungen von KATO<sup>[111]</sup>, PLOUGASTEL<sup>[112]</sup> oder DUMITRAȘCU<sup>[113]</sup>, wobei sich die Halogenierung mittels NBS oder NIS als bester Reaktionsweg erwiesen hat. In Abbildung 46 sind die synthetisierten Brom- bzw. Iodsydnone dargestellt.



**Abbildung 46:** Synthetisierte Brom- bzw. Iodsydnone **5-13**.

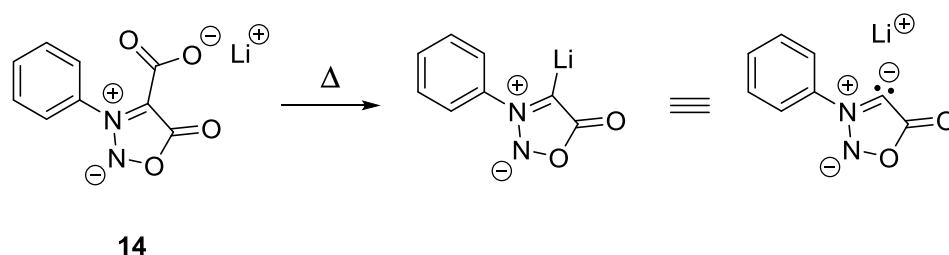
Unter Zugabe einer Base zum Sydnon oder zum halogenierten Sydnon kann ein Carben generiert werden. In verschiedenen Abfangreaktionen des anionischen Carbens gelang es mittels  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  zu einem Sydnonpalladiumkomplex **19** oder mittels  $\text{CO}_2$  und  $n\text{BuLi}$  zum entsprechenden Sydnon-4-carboxylat **14**, gute bis sehr gute Ausbeuten zu erzielen. In Schema 55 sind diese Abfangreaktionen am Beispiel des *N*-Phenylsydnons (**1**) dargestellt.





**Schema 55:** Darstellung eines anionischen Sydnoncarbens und entsprechende Abfangreaktionen mit  $\text{Pd(PPh}_3)_4$  und  $\text{CO}_2$  am Beispiel des *N*-Phenylsydnons (**1**).

Das generierte Sydnon-4-carboxylat **14** kann als Vorläuferverbindung für ein *in situ* herstellbares Carben dienen (Schema 52).

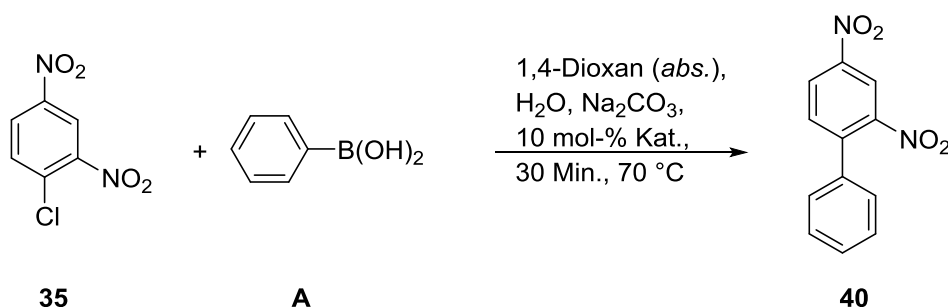


**Schema 56:** Thermische Decarboxylierung des Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylats (**14**).

Sydnone lassen sich in die Klasse der konjugierten mesomeren Betaine (CMB) einordnen. Durch die Carboxylierung des Sydnons an der C4-Position kann ein Salz der CMBs generiert werden. Sydnone und ihre Verbindungen besitzen jedoch verschiedene mesomere Grenzstrukturen. So kann das Sydnon-4-carboxylat, z. B. **14**, ebenso als Salz der pseudokreuzkonjugierten mesomeren Betaine (PCCMB) aufgefasst werden. Da die formalen positiven und negativen Ladungen des Moleküls sich zwar trennen lassen, diese Trennung jedoch nicht auf ein Atom im Molekül beschränkt ist, handelt es sich um ein PCCMB und nicht um ein kreuzkonjugiertes mesomeres Betain (CCMB).<sup>[78]</sup> Das anionische Carben kann durch das Abspalten von  $\text{CO}_2$  aus dem Sydnon-4-carboxylat, also aus einem Feststoff, generiert werden. (Schema 54 und 55). Neben der Umwandlung zum Carben weisen die Sydnon-4-carboxylate unterschiedliche Verhaltensweisen bzw. Eigenschaften auf. Die Decarboxylierung dieser Verbindungen verläuft anders, wenn diese als Feststoff oder in Lösung vorliegen. Um dieses

genauer zu untersuchen, wurden die Sydnon-4-carboxylate mittels verschiedener spektroskopischer Messmethoden, wie bspw. durch ESI-MS, IR, TGA oder NMR, vermessen.

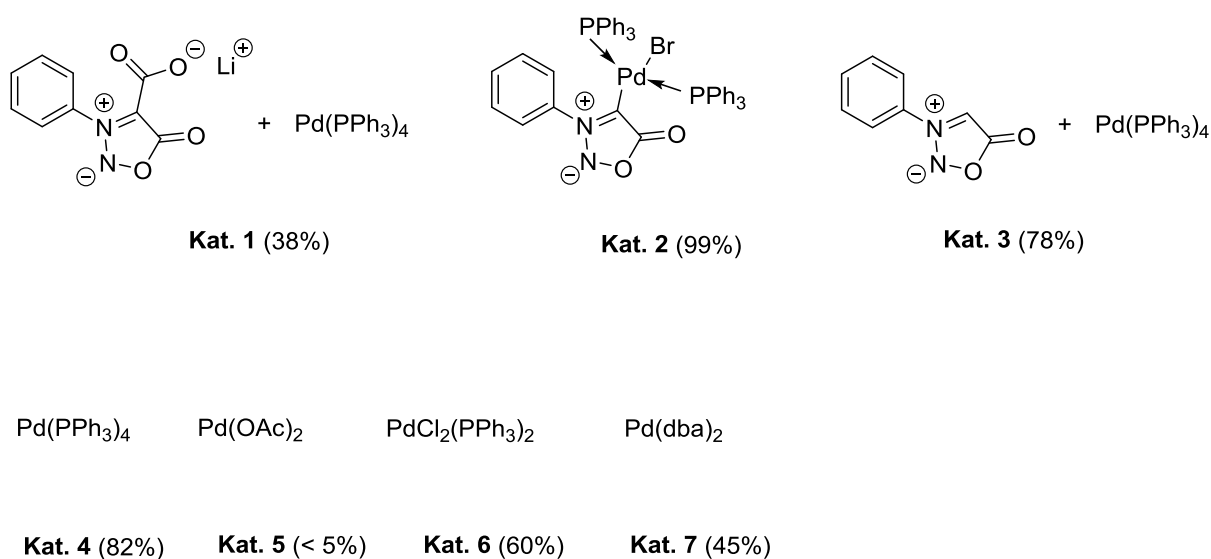
Im Rahmen dieser Arbeit wurden Sydnon-4-carboxylate, insbesondere Lithium-*N*-phenylsydnoncarboxylat (**14**) und Lithium-*N*-mesitylsydnoncarboxylat (**15**) genauer untersucht. Dazu wurde untersucht, ob diese Verbindungen in Kombination mit Palladiumkomplexen im Vergleich zu den „reinen“ Palladiumkomplexen eine gesteigerte katalytische Aktivität aufweisen. Aus TGA-Untersuchungen ist bekannt, dass sich die Sydnon-4-carboxylate als reiner Feststoff nach der Decarboxylierung zersetzen. Dieses konnte durch die Messungen von temperaturabhängigen IR-Spektren bestätigt werden. Anders verhalten sich die Sydnon-4-carboxylate in Lösungen. Dabei zeigte sich zusätzlich in einem NMR-Experiment, welches in feuchtem DMSO- $d_6$  durchgeführt wurde, eine sehr langsame Decarboxylierung bei Raumtemperatur und eine schneller ablaufende bei 50 °C. Da einige Decarboxylierungsreaktionen bei Raumtemperatur in Toluol ablaufen<sup>[242]</sup> wurde versucht, das so entstehende Carben in verschiedenen Katalysereaktionen, wie der SUZUKI-MIYAURA-Kreuzkupplungsreaktion *in situ* an das Palladium zu binden. Die große Ladungsdichte, welche das anionische Sydnoncarben aufweist, konnte zu Katalysezwecken ausgenutzt werden. Dabei wurde eine Vielzahl verschiedener Sydnonpalladiumkomplexe, Sydnoniminpalladiumkomplexe und Sydnon-4-carboxylate eingesetzt.



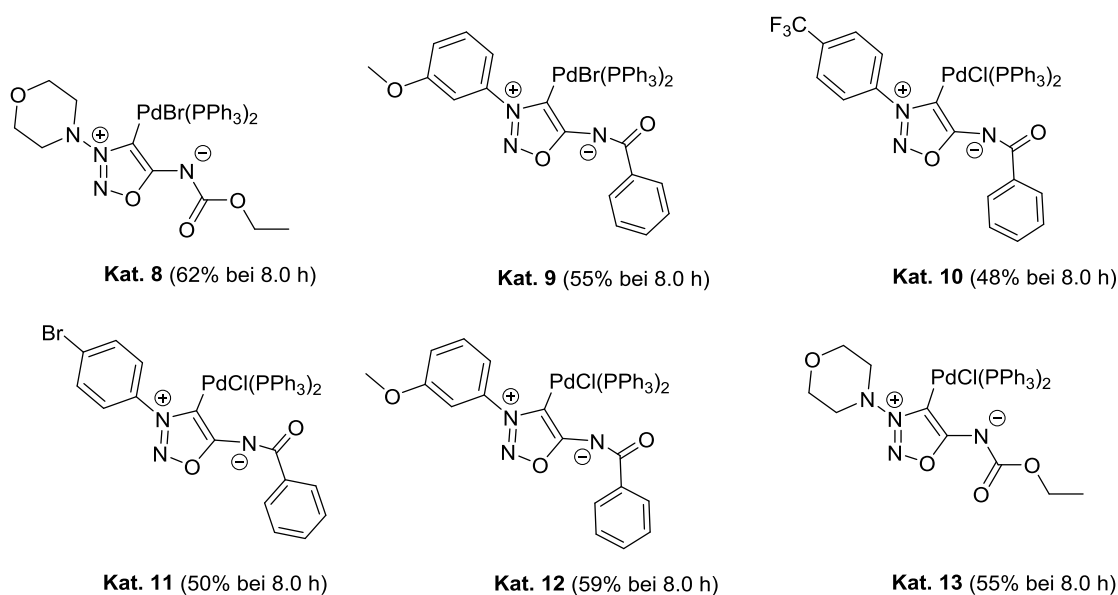
**Schema 57:** SUZUKI-MIYAURA-Reaktion von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (**35**) mit Phenylboronsäure **A**.

In Schema 57 ist eine Beispielreaktion für die in dieser Arbeit angewendete SUZUKI-MIYAURA-Kreuzkupplungsreaktion dargestellt, die verwendeten Katalysatoren und dazu gehörigen Ausbeuten sind in Abbildung 47 und 48 aufgeführt. Bei den durchgeführten Reaktionen und einem pH-Wert von 8.6 konnten mit den eingesetzten Katalysatoren gute, z. T. quantitative Ausbeuten bei einer kurzen Reaktionszeit von 30 Min. erzielt werden. Dabei liefert der Sydnonpalladiumkomplex **19** bzw. **Kat. 1** mit 99% sehr viel höhere Ausbeuten als die kommerziell erwerblichen Katalysatorkomplexe (**Kat. 4** bis **Kat. 7**). Zudem fällt bei den

Reaktionen auf, dass die Sydnoniminpalladiumkomplexe 8.0 h an Reaktionszeit benötigen, um vergleichbar gute Ausbeuten zu erzielen (Abb. 48).



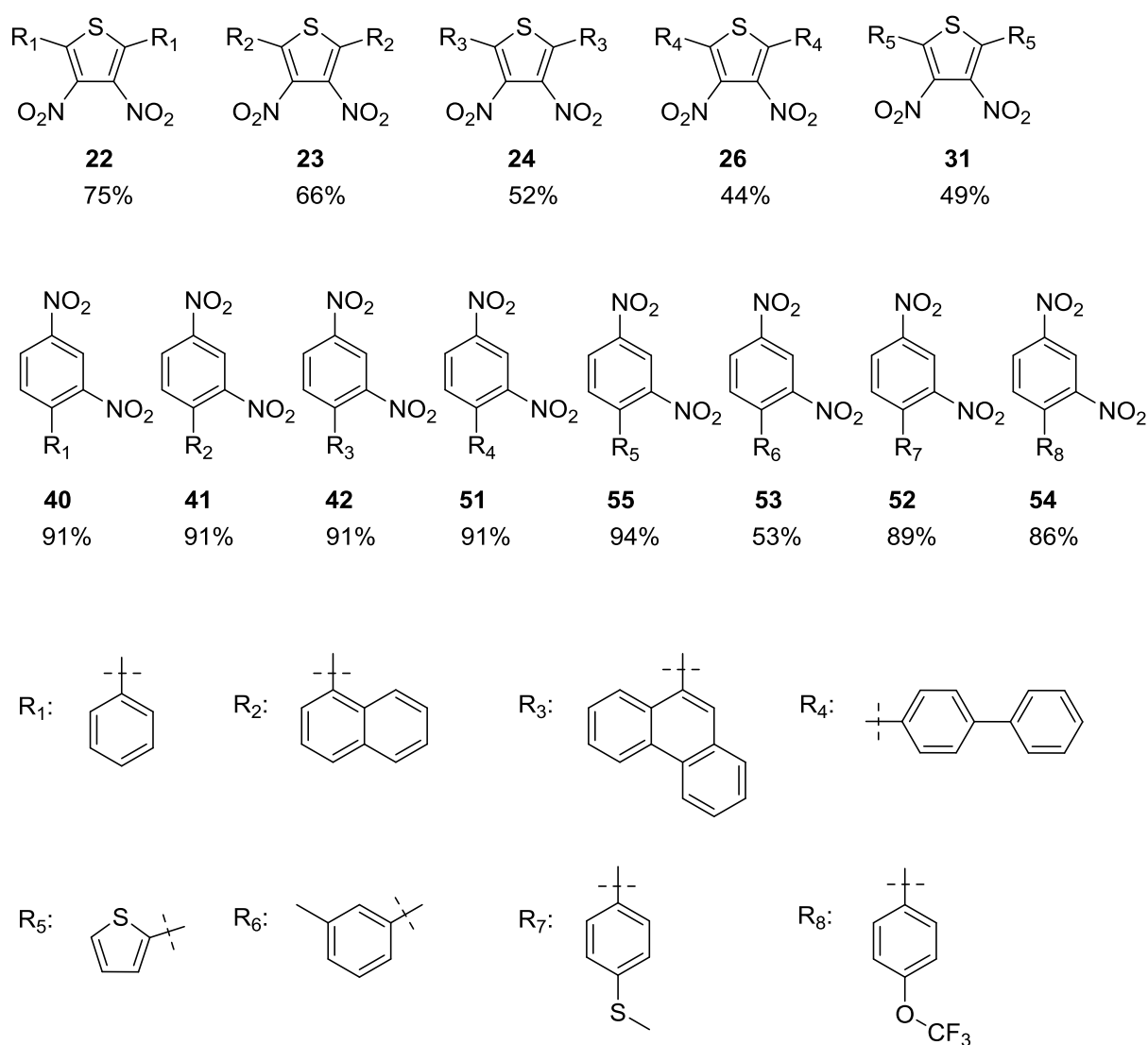
**Abbildung 47:** Verwendete Katalysatoren und die entsprechenden Ausbeuten aus der SUZUKI-MIYaura-Reaktion von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (**35**) mit Phenylboronsäure **A** (pH = 8.6).



**Abbildung 48:** Verwendete Sydnoniminpalladiumkomplexe als Katalysatoren und die entsprechenden Ausbeuten aus der SUZUKI-MIYaura-Reaktion von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (**35**) mit Phenylboronsäure **A** (pH = 8.6).

Da die Ausbeuten mit dem Sydnon-4-carboxylat als Ligand im basischen Milieu sehr gering ausgefallen sind, wurden die Reaktionsbedingungen variiert. Dabei stellte sich heraus, dass unter Zugabe von Säure die Decarboxylierung von Carboxylaten positiv beeinflusst wird.

Die SUZUKI-MIYAUURA-Kupplungsreaktionen unter sauren Bedingungen ergaben eine deutliche Ausbeutensteigerung, z. T. für einige Katalysatoren um das Doppelte. Die pH-Werte lagen in den Reaktionen mit den Thiophenen bei pH = 4.6 und bei denen mit den Nitrobenzolen bei pH = 5.7. Bedingt durch diese pH-Wert-Absenkung wiesen die kommerziell erwerbbaaren Katalysatoren, wie Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> oder Pd(OAc)<sub>2</sub>, eine geringere Aktivität oder keine Aktivität mehr auf. Sie zeigen ihre größte Aktivität bei basischen Verhältnissen auf. Bei einem basischen pH-Wert von 8.6 konnte jedoch mit **Kat. 1** lediglich eine Ausbeute von 38% für das Produkt **40** erzielt werden, bei einem pH-Wert von 5.7 eine von 91%. Weitere dargestellte Produkte aus den Reaktionen mit **Kat. 1** und die entsprechenden Ausbeuten sind in Abbildung 49 gezeigt.



**Abbildung 49:** Ausbeuten von verschiedenen SUZUKI-MIYAUURA-Kupplungsreaktionen bei einem pH-Wert von 4.6 in den Reaktionen mit dem 2,5-Dibrom-3,4-dinitrothiophen (**21**) und bei einem pH-Wert von 5.7 in den Reaktionen mit 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (**35**) unter Verwendung von **Kat. 1**.

Neben Dinitrobenzolen konnten auch Mono- und Trinitroverbindungen in guten, z. T. sehr guten Ausbeuten mit **Kat. 1** und **Kat. 2** dargestellt werden. Aufgrund dieser Ausbeuten, dem leichten Zugang und der einfachen Handhabung der Mono-, Di- und Trinitrobenzolverbindungen können der Sydnonpalladiumkomplex (**19** bzw. **Kat. 2**) und **Kat. 1** ( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  mit Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylat (**14**)) einen neuen und effektiven Zugang zu verschiedensten Sprengstoffen bieten. Dabei kann die Sauerstoffbilanz durch die Modifizierung der Substituenten verbessert werden. Fehlt es in der Verbindung an Sauerstoff, so können nicht genug Gase entstehen und die Sprengkraft nimmt ab. Die Sauerstoffbilanz ist die Sauerstoffmenge (in Gew-%), die zur vollständigen Umsetzung des Sprengstoffs aus der Luft zugegeben werden muss. Dabei handelt es sich um eine negative Sauerstoffbilanz. Es wird von einer positiven Sauerstoffbilanz gesprochen, wenn vollständiger Umsetzung noch Sauerstoff vorhanden ist. Eine negative Sauerstoffbilanz steht für eine ungenügende Menge an Sauerstoff. Um die Konzentration freiwerdender, giftiger Gase, wie Kohlenstoffmonoxid, möglichst klein zu halten oder gar zu vermeiden, ist eine positive Sauerstoffbilanz von Vorteil.<sup>[129,130]</sup>

Die große Aktivität der Katalysatoren in SUZUKI-MIYaura-Kupplungsreaktionen konnte mit stark desaktivierten Verbindungen, wie 2,5-Dibrom-3,4-dinitrothiophen (**21**) oder 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (**35**), in sterisch anspruchsvollen Kupplungsreaktionen gezeigt werden. Auch in anderen metallkatalysierten Kupplungsreaktionen, wie SONOGASHIRA-HAGIHARA- oder BUCHWALD-HARTWIG-Reaktion, können die entsprechenden Edukte mittels Sydnonpalladiumkomplexen oder  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  unterstützend mit dem Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylat (**14**) in sehr guten Ausbeuten umgesetzt werden.

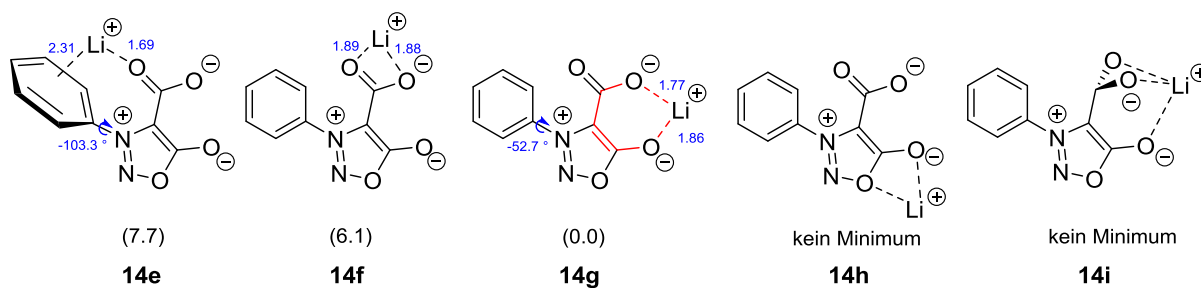
Mittels HR-ESI-MS-Messungen und ESI-MS-Messungen konnte die Abspaltung von  $\text{CO}_2$  aus den Sydnon-4-carboxylaten und die damit verbundene Bildung des Carbens beobachtet werden. Zudem konnte der weitere Fragmentierungsweg aufgeklärt werden.

Die Decarboxylierung der Sydnon-4-carboxylate konnte durch verschiedene IR-Messungen mit Hilfe eines Linkam-Tisches über ein weites Temperaturspektrum verfolgt werden. Die daraus resultierenden IR-Spektren weisen eindeutig auf die Extrusion von  $\text{CO}_2$  hin, welches in den KBr-Presslingen verblieb. Die Decarboxylierung vollzog sich dabei sehr langsam. Eine Reprotonierung des anionischen Sydnoncarbens ergab sich nicht, da ein Wachstum der entsprechenden Absorptionsbanden des dazu gehörigen Sydnons nicht zu beobachten war. Bei anderen PCCMBs, welche auf die gleiche Art vermessen wurden, kann die Abspaltung des  $\text{CO}_2$  beobachtet und ebenso festgestellt werden, dass auch hier keine Reprotonierung stattfindet.

Die Sydnon-4-carboxylate decarboxylieren bei moderaten Temperaturen  $< 210\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ihre protonierten Verbindungen sowie Sydnon-4-carbonsäuren weisen eine höhere Stabilität auf und decarboxylieren in einem Temperaturbereich  $< 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Andere Salze aus der Gruppe der PCCMB, wie Imidazol-2-carboxylate, zeigen eine geringere Stabilität als Sydnon-4-carboxylate und decarboxylieren bei Temperaturen  $< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Wie zu Beginn schon erwähnt, verhalten sich Sydnone in Lösung z. T. anders als in der Festphase. Ihre Eigenschaften sind daher lösungsmittelunabhängig. Auch die Sydnon-4-carboxylate weisen ein solches Verhalten auf. So wurde beim Vermessen des Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylats (**14**) in DMSO- $d_6$  festgestellt, dass in trockenem Lösungsmittel keine Decarboxylierung oder Zersetzung des Moleküls erkennbar ist. Nach einigen Tagen in der selben Lösung setzte die Decarboxylierung jedoch ein, da Luftfeuchtigkeit in die Lösung diffundieren konnte. Damit wurde herausgefunden, dass das Lagern dieser Lösung unter Inertbedingungen konservierende Wirkung hat und die Decarboxylierung so später eintritt.

Um den mechanistischen Verlauf der Decarboxylierung weiter aufzuklären und auch die entsprechenden Energien zu ermitteln, wurden DFT-Rechnungen durchgeführt. Mittels DFT-Rechnungen wurde zuerst die Struktur des Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylats (**14**) bestimmt und dann die Lage des Lithiumkations im Molekül (Abb. 50).

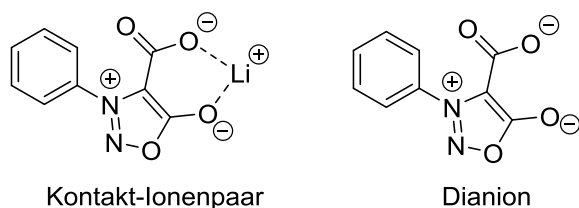


**Abbildung 50:** Berechnete Strukturen des Kontakt-Ionenpaar-Komplexes des *N*-Phenylsydnon-4-carboxylats (**14**). Ausgewählte interatomare Abstände (in Å) und Torsionswinkel ( $^{\circ}$ ) sind blau dargestellt. Die relativen freien Energiewerte in kcal/mol sind in den Klammern angegeben.<sup>clxviii</sup>

Dabei stellte sich heraus, dass die Struktur **14g** am stabilsten ist. In der Struktur **14g** beträgt die Torsion des Phenylrings  $-52.7^{\circ}$ . Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die energetisch bevorzugte Position des Lithiumkations zwischen dem Carboxylatsauerstoff und dem exocyclischen Sauerstoffatom ist. Dabei bildet sich mit dem Lithiumkation über die

<sup>clxviii</sup>  $\omega$ B97X-D/6-311++G(3df,3pd) + temp. corr. ( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $1\text{ mol/dm}^3$ ) + solv. corr. (SMD, DMSO), values in kcal/mol units.

Carboxylatgruppe, C4, C5 und dem exocyclischen Sauerstoff ein sechsgliedriger Ring aus (Abb. 54, **14g** rot). An dieser Position induziert das positiv geladene Lithium den Elektronentransfer vom elektronenreichen Carbenkohlenstoff (C4) zum Carboxylat und verstärkt die C-C-Bindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen. Dieses spiegelt sich auch in den IR-spektroskopischen Beobachtungen wider, die von Sydnoncarboxylaten in THF gemacht wurden. Die bei den Messungen erhaltenen Rotverschiebungen der exocyclischen CO-Streckschwingung konnten aufgrund der Wechselwirkungen des Sauerstoffs mit dem Lithiumkation erklärt werden.<sup>[172]</sup> Des Weiteren konnte der Decarboxylierungsmechanismus mittels DFT-Berechnungen aufgeklärt werden. Dazu wurde von verschiedenen Molekülen, wie dem Kontakt-Ionenpaar oder dem Dianion, ausgegangen (Abb. 51). Diese wurden sowohl ohne Wasser als auch mit einem Molekül Wasser, sowie mit zwei Molekülen Wasser betrachtet und der nachfolgende Decarboxylierungsmechanismus mit den entsprechenden Energien berechnet. Das Dianion stellte sich dabei als das beste Startmolekül heraus, welches mit einem Molekül Wasser die geringste Energie zur Decarboxylierung benötigt. An dieser Stelle wird ebenfalls gezeigt, dass das Lithiumkation zur Stabilisierung des Sydnon-4-carboxylats beitragen muss.



**Abbildung 51:** Strukturen des Lithium-*N*-phenylsydnon-4-carboxylats (**14**) als Kontakt-Ionenpaar (links) und als Dianion (rechts).

Aus den in dieser Arbeit erzielten Ergebnissen lässt sich sagen, dass es sich bei Sydnonen und Sydnoniminen um gute Liganden für Metallkomplexe handelt, welche leicht zu generieren und vielseitig einsetzbar sind. Die Sydnonpalladiumkomplexe weisen in zahlreichen untersuchten Kupplungsreaktionen eine höhere katalytische Aktivität als kommerziell erwerbbare Katalysatoren auf, wie bspw. Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. Die Palladiumkomplexe der Sydnonimine zeigen eine geringere katalytische Aktivität als die Sydnon-palladiumkomplexe und benötigen, um auf gleiche Ausbeuten zu kommen, ein Vielfaches der Reaktionszeit und/oder höhere Reaktionstemperaturen.

Darüber hinaus wurde in dieser Arbeit mittels Cyclovoltammetrie die Redoxaktivität der in der Katalyse eingesetzten Sydnonverbindungen untersucht, wobei sich zeigte, dass der Sydnonpalladiumkomplex (**19**) die höchste Redoxaktivität aufweist.

Die Sydnon-4-carboxylate sind über eine Carbenabfangreaktion mittels *n*BuLi und CO<sub>2</sub> ebenfalls leicht aus einem Sydnon zu erhalten. Wie bei den Katalysereaktionen eindeutig erkennbar ist, sind auch die Carboxylate vielseitig einsetzbar. Obwohl diese im basischen Reaktionsmilieu (pH = 8.6) der SUZUKI-MIYAURA-Reaktion zu geringeren Ausbeuten (< 38%) führen, so können bei sauren pH-Werten (pH = 4.6 bzw. pH = 5.7) der gleichen Reaktion sehr gute Ergebnisse von > 99% generiert werden. Durch die Senkung des pH-Werts im Reaktionsmedium und die dadurch gesteigerten katalytischen Eigenschaften des Sydnon-4-carboxylats in Verbindung mit Palladiumkomplexen besteht die Möglichkeit, nun basenempfindliche Edukte in guten Ausbeuten umzusetzen oder basenempfindliche Produkte über dieses System zu generieren.

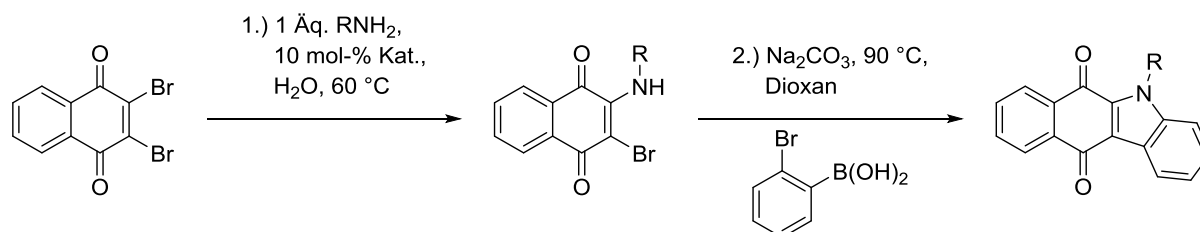
## 10 Ausblick

Die Katalyse mit Sydnonen und Sydnonimininen liefert bereits ein breites Spektrum an Einsatzmöglichkeiten. Der Mechanismus, der hinter den entsprechenden metallkatalysierten Reaktionen steht, ist noch nicht vollständig aufgeklärt. Eine Möglichkeit der weiteren Aufklärung besteht in der Reaktionsverfolgung mittels NMR-Spektroskopie in 3D-Druckgefäßen. Die Reaktionslösung wird dabei unter Inertgas gemischt und in das 3D-Druckgefäß gegeben, welches ebenfalls unter Inertgas hergestellt und nach Befüllung verschlossen wird.<sup>[243]</sup> Als Reaktionsgefäße können dafür hohle NMR-Röhrchen-Spinner-Kombinationen aus Polyamid verwendet werden. Die Röhrchen-Spinner-Gefäße können zuerst vor der Reaktion bei Raumtemperatur vermessen werden und im Anschluss an die Reaktion. Möglich ist es auch, in gewünschten Schritten während der Reaktion Messungen vorzunehmen. Wie in dieser Arbeit bereits mit dem Sydnonpalladiumkomplex (**19**) gezeigt, kann die Umwandlung vom *cis/trans*-Gemisch zu einer reinen *trans*-Verbindung mittels <sup>31</sup>P-NMR-Spektren beobachtet werden. Um nun weitere Indizien zum Verlauf des Mechanismus‘ mit Molekül **19** zu sammeln können, ist es möglich weitere <sup>31</sup>P-NMR-Messungen durchzuführen. Dabei kann u. a. verfolgt werden, wie sich die Koordination der Liganden über die Zeit und einen bestimmten Temperaturverlauf verändert. Auch in Hinsicht mit dem Sydnon-4-carboxylat **14** und dessen Einfluss auf den Palladiumkomplex Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> sind solche Messungen von Interesse. Ansonsten kann zusätzlich der Fortschritt zur Darstellung der gewünschten Produkte mit dieser Messmethode verfolgt werden. Die schwarzen Ausfällungen, das Palladiumschwarz, kann weiter mittels TRFA vermessen werden. Über Kalibrationsreihen und interne Standards kann so zum einen auf die Konzentration geschlossen werden und zum



anderen darauf, ob das gesamte Palladium aus dem Komplex diffundiert ist oder nur Teile davon. Darüber hinaus könnte das Palladiumschwarz auch mittels AAS vermessen werden. Die Katalysereaktionen können auch mit  $\text{Hg}^0$  als Zusatz versehen werden, wie bei den Untersuchungen von HECK-Reaktionen<sup>[155]</sup>, um die Reaktivität des Katalysators zu beeinflussen.

Weiter können andere Einsatzgebiete für die Sydnon-4-carboxylate und deren in dieser Arbeit gefundenen sauren Reaktionsbedingungen in der Katalyse gefunden werden. Die Sydnon-4-carboxylate in Kombination mit Metallkomplexen können z. B. als Katalysatoren bei empfindlichen Substanzen eingesetzt werden, die sich in basischen Medien zersetzen oder bei der Darstellung enantiomerenreiner Produkte. Außerdem kann auch versucht werden, weitere geschützte Boronsäuren, wie MIDA-Boronate oder Trifluorborate mit Sydnonmetallkomplexen oder mittels Sydnon-4-carboxylaten umzusetzen. Metallkomplexe bestehend aus Sydnonen als Liganden und Eisen oder Nickel als Metall könnten auch generiert werden, um eine günstigere Alternative zu Palladium in metallkatalysierten Reaktionen zu bieten. Der Einsatz von Sydnonverbindungen als Katalysatoren in sog. One-Pot-Reaktionen wäre ebenfalls denkbar.<sup>[244,245]</sup> Dabei kann bspw. 2,3-Dibromnaphthalin-1,4-dion im ersten Schritt mit einem Amin in der BUCHWALD-HARTWIG-Reaktion und im Anschluss mit einer Halogenarylboronsäure in der SUZUKI-MIYAUURA-Reaktion umgesetzt werden. Durch die Einführung der Halogenarylboronsäure könnte es zusätzlich zu der Kupplung zu einem Ringschluss kommen. Dabei müsste höchstwahrscheinlich die Katalysatorkonzentration entweder angepasst oder nach Ablauf der ersten Reaktion Katalysator nachgegeben werden. Um diese Abhängigkeit der Konzentration zu untersuchen, können verschiedene Testreaktionen mit variierenden Katalysatorkonzentrationen durchgeführt werden. Es könnten dann u. a. Reaktion 1.) mit Katalysator versehen werden und im Anschluss mit den Edukten von Reaktion 2.) erneut Katalysator nach gegeben werden oder der Katalysator, wie in Schema 58 dargestellt, nur zum ersten Schritt der Reaktion dazugegeben werden.



**Schema 58:** Mögliche One-Pot-Reaktion mit den Sydnonverbindungen als Katalysatoren.<sup>[244]</sup>

Des Weiteren können die Sydnon-4-carboxylate weiter untersucht werden und neben dem Einsatz als Ligand in Katalysereaktionen andere Anwendungsmöglichkeiten bieten. So können sie möglicherweise als eigenständiger Organokatalysator dienen und bspw. eine Veresterung katalysieren. Eine weitere Möglichkeit der Anwendung wäre zur Spaltung von Azofarbstoffen. Um dabei zu verifizieren, ob die Azofarbstoffe mittels Sydnon-4-carboxylate gespalten werden können, kann die Entfärbung bzw. die Verfärbung der entsprechenden Lösungen beobachtet werden. Die Farbveränderungen können mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht werden.

Es können auch weitere Carbenabfangreaktionen an Sydnonen durchgeführt werden, auch wenn diese in der Vergangenheit nicht eindeutig waren.<sup>[168]</sup> Eine andere Möglichkeit zum Abfangen der Sydnon- und Sydnonimincarbene bestünde in den Reaktionen von Bromsydnon mit Selentetrachlorid oder Selentetrabromid, wie es DUTTON *et al.*<sup>[246]</sup> an verschiedenen Lewis-Basen wie Triphenylphosphin und Tri-*n*-butylphosphin angewendet haben. Die Experimente ergaben eine Reihe von Phosphonium- und Imidazoliumhalogenchalocogenate. Bei der Reaktion von Sydnonen und Sydnonimininen mit den entsprechenden Selentetrahalogeniden sollten stabile Sydnoncarbensenelendichloridaddukte oder Sydnonimincarbensenelendichloridaddukte entstehen, die mittels NMR-Spektroskopie oder Röntgenkristallstrukturen aufgeklärt werden könnten. Diese Verbindungen können weitere Aufschlüsse auf die Bildung von Carbenen geben. Auch könnte die Bildung von Carbenen in Lösung durch Deprotonierungsversuche mittels Base bzw. die Decarboxylierungsversuche per IR-Messungen verfolgt werden. Dazu müsste eine entsprechende Lösung der Sydnon- oder Sydnoniminverbindung in einem geeigneten Lösungsmittel auf den Linkam-Tisch am IR-Spektrometer gegeben werden. Da der Linkam-Tisch sowohl kühlbar als auch beheizbar ist, müsste dieser nur einmal geöffnet werden, um die Base zu dem Sydnon zu geben. Ansonsten kann ein äußerer Einfluss ausgeschlossen werden, vor allem, wenn der Linkam-Tisch in einer intertgasbefüllten Glovebox bestückt wird. Anhand der schwindenden bzw. wachsenden Signale könnte dann auf das entsprechende Carben geschlossen werden. Zum besseren Vergleich sollte ein stabiles Arduengo-Carben vermessen werden. Eine weitere Möglichkeit wäre die Vermessung der Carbene bzw. Carbenvorläuferverbindungen mittels Raman-Spektrometer. Auch beim Raman-Spektrometer kann, wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, der Linkam-Tisch eingesetzt werden. Die aus den IR- und Raman-Messungen resultierenden Spektren können im Anschluss miteinander verglichen werden. Daraus sollte beurteilt werden können, ob diese Spektroskopiearten zur Untersuchung bzw. Aufklärung von Carbenen eingesetzt werden können.



## 11 Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich herzlich bei Prof. Dr. Andreas Schmidt für die Überlassung des spannenden und synthetisch vielseitigen Themas, seine stete Diskussionsbereitschaft, sowie anhaltende Inspiration und die Möglichkeit der freien chemischen Entfaltung danken.

Mein weiterer Dank gilt Prof. Dr. Dieter E. Kaufmann für die freundliche Übernahme des Koreferats und seine interessanten Vorlesungen und Übungen während meiner gesamten Studienzeit.

Besonders danken möchte ich Dr. Sascha Wiechmann für die nützlichen und hilfreichen Vorarbeiten sowie zahlreichen Diskussionen zur Chemie der Sydnone. Tyll Freese danke ich für die gute Zusammenarbeit bei diesem Projekt, die Bereitstellung seiner Sydnonimine für meine Arbeiten und den vielen Diskussionen.

Der NMR-Abteilung unter der Leitung von Dr. Jan C. Namyslo, Birgit Wawrzinek und Monika Ries gilt mein herzlicher Dank für die Aufnahme von unzähligen NMR-Datensätzen und die flexible Durchführung von etlichen Sondermessungen, sowie für die vielen Diskussionen, die meine Arbeit sehr voran gebracht haben. Ich bedanke mich auch herzlich für die ausführliche Einführung in die Bedienung des NMR-Spektrometers und der Aushilfe mit speziellen Messröhrchen.

Bei Prof. Dr. Andreas Schmidt und Maïke Weigert möchte ich mich für das Messen von ESI-MS-Spektren bedanken. Maïke Weigert danke ich zusätzlich für die Einführung in ihre Welt der Massenspektrometrie und die Aufnahme der EI-MS-Spektren. Marko Spillner und Christopher Ehrhardt danke ich ebenfalls für die Aufnahmen der EI-MS-Spektren.

Für die Durchführung der DFT-Berechnungen danke ich Prof. Dr. Imre Pápai und Tamás Földes vom Institut für Organische Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften Budapest. Mein besonderer Dank geht dabei an Tamás Földes, der mit mir interessante Diskussionen über die entsprechenden Ergebnisse führte.

Karin Bode vom Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie der TU Clausthal danke ich herzlich für die Aufnahme der IR- und Raman-Spektren, die Durchführung der vielen Sondermessungen und für die vielen Diskussionen, die mich in meiner Arbeit sehr voran gebracht haben.

Dr. Petra Dröttboom vom Institut für Polymerwerkstoffe und Kunststofftechnik der TU Clausthal danke ich für die Durchführung der thermogravimetrischen Analysen.

Für die zuverlässige Messung unzähliger hochaufgelöster EI- und ESI-Massenspektren danke ich herzlich Dr. Gerald Dräger aus dem Institut für Organische Chemie der Leibniz Universität Hannover.

Prof. Dr. Ursula E. A. Fittschen und Sebastian Böttger vom Institut für Anorganische und Analytische Chemie der TU Clausthal danke ich für die TRFA-Messungen.

Philipp Sievers vom Institut für Physikalische Chemie der TU Clausthal möchte ich für die Hilfe bei den Aufnahmen der Cyclovoltammetriedaten danken.

Roland Zain danke ich für die schnellen Reparaturen und Neuanfertigungen diverser Glasgeräte.

Darüber hinaus möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Instituts für Organische Chemie der TU Clausthal für die gute Zusammenarbeit bedanken. Insbesondere möchte ich Christopher Ehrhardt für seine Hilfsbereitschaft, die Bereitstellung einiger Verbindungen und sein offenes Ohr danken.

Ich danke allen Studenten, die im Zuge ihrer Abschlussarbeit oder ihres Praktikums an dem Projekt mitgearbeitet haben. Dabei sind interessante Diskussionen und neue Denkanstöße entstanden.

Mein Dank richtet sich auch an Marc Lücke und Alena Storm für die gründliche und kritische Durchsicht des Manuskripts.

Ich danke meiner Familie, insbesondere meinen Eltern, die mich stets unterstützt haben und an mich geglaubt haben.

Mein allergrößter Dank gilt Marc Lücke, der mich immer unterstützt hat und in allen Lebenslagen Verständnis für mich hatte. Auch danke ich ihm sehr für die schöne Zeit in Clausthal, die vielen lustigen Wanderungen und das abenteuerliche Erkunden des Harzes.

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Förderung im Rahmen des Projektes: SCHM 1371/14-1.

## 12 Literaturverzeichnis

- [1] L. Vaccaro, *Beilstein J. Org. Chem.* **2016**, 12, 2763.
- [2] a) P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green chemistry. Theory and practice*, 1. Aufl., Oxford Univ. Press, Oxford, **2000**; b) M. Poliakoff, J. M. Fitzpatrick, T. R. Farren, P. T. Anastas, *Science* **2002**, 297, 807.
- [3] J. H. Clark, *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 103.
- [4] R. A. Sheldon, I. Arends, U. Hanefeld, *Green chemistry and catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [5] G. H. Vogel, *Lehrbuch Chemische Technologie. Grundlagen verfahrenstechnischer Anlagen*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [6] W. Brötz, A. Schönbacher, *Technische Chemie*, Verl. Chemie, Weinheim, **1982**.
- [7] a) G. Ertl (Hrsg.) *Handbook of heterogeneous catalysis. 8 volumes*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**; b) H. Beyer, W. Walter, W. Francke, *Lehrbuch der organischen Chemie*, 24. Aufl., Hirzel, Stuttgart, **2004**; c) M. Beller (Hrsg.) *Catalysis. From principles to applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [8] A. Rahimi, I. Pápai, Á. Madarász, M. Gjika, J. C. Namyslo, A. Schmidt, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 754.
- [9] M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, 510, 485.
- [10] J. C. Earl, A. W. Mackney, *J. Chem. Soc.* **1935**, 899.
- [11] W. Baker, W. D. Ollis, V. D. Poole, *J. Chem. Soc.* **1949**, 307.
- [12] H. U. Daeniker, J. Druey, *Helv. Chim. Acta* **1962**, 45, 2441.
- [13] R. Huisgen, R. Grashey, H. Gotthardt, R. Schmidt, *Angew. Chem.* **1962**, 74, 29; *Angew. Chem. Ind. Ed.* **1962**, 1, 48.
- [14] D. J. St. Cyr, N. Martin, B. A. Arndtsen, *Org. Lett.* **2007**, 9, 449.
- [15] D. J. St. Cyr, B. A. Arndtsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12366.

- [16] A. R. Katritzky, *Chem. Ind. (London)* **1955**, 521.
- [17] A. R. Katritzky, *Chem. Ind. (London)* **1955**, 1391.
- [18] J. P. Snyder, *Nonbenzenoid Aromatics*, Elsevier Science, Burlington, **1971**.
- [19] W. E. Thiessen, H. Hope, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 5977.
- [20] a) H. Meier, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1986**, 69, 927; b) H. Meier, H. Heimgartner, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1977**, 60, 1087.
- [21] D. Azarifar, H. Ghasemnejad-Bosra, *Synthesis* **2006**, 1123.
- [22] a) C. Wu, Y. Fang, R. C. Larock, F. Shi, *Org. Lett.* **2010**, 12, 2234; b) T. Delaunay, P. Genix, M. Es-Sayed, J.-P. Vors, N. Monteiro, G. Balme, *Org. Lett.* **2010**, 12, 3328.
- [23] Y. Fang, C. Wu, R. C. Larock, F. Shi, *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 8840.
- [24] M. Bös, W. Fleischhacker, *Pharm. Unserer Zeit* **1984**, 13, 51.
- [25] S. K. Bhosalea, S. R. Deshpandeb, R. D. Waghc, *J. Chem. Pharm. Res.* **2015**, 7, 1333.
- [26] L. F. Galuppo, F. A. Dos Reis Lívero, G. G. Martins, C. C. Cardoso, O. C. Beltrame, L. M. B. Klassen, A. V. D. S. Canuto, A. Echevarria, J. E. Q. Telles, G. Klassen, A. Acco, *Basic & clinical pharmacology & toxicology* **2016**, 119, 41.
- [27] Y. Fang, R. C. Larock, F. Shi, *Asian J. Org. Chem.* **2014**, 3, 55.
- [28] C. S. Dunkley, C. J. Thoman, *Bioorganic Med. Chem. Lett.* **2003**, 13, 2899.
- [29] a) H. Wagner, J. B. Hill, *J. Med. Chem.* **1974**, 17, 1337; b) K. Satyanarayana, M. N. A. Rao, *J. Pharm. Sci.* **1995**, 84, 263.
- [30] S. T. Asundaria, C. Pannecouque, E. de Clercq, K. C. Patel, *Pharm. Chem. J.* **2014**, 48, 260.
- [31] H. Kato, M. Hashimoto, M. Ohta, *Nippon Kagaku Zasshi* **1957**, 78, 707.
- [32] P. Brookes, J. Walker, *J. Chem. Soc.* **1957**, 0, 4409.
- [33] Y. Asahi, K. Shinozaki, M. Nagaoka, *Chem. Pharm. Bull.* **1971**, 19, 1079.

- [34] L. Soullère, F. Bringaud, P. Hoffmann, *J. Heterocycl. Chem.* **2003**, *40*, 943.
- [35] V. N. Kalinin, S. N. Lebedev, I. A. Cherepanov, I. A. Godovikov, K. A. Lyssenko, E. Hey-Hawkins, *Polyhedron* **2009**, *28*, 2411.
- [36] I. A. Cherepanov, A. S. Samarskaya, R. G. Nosov, I. A. Godovikov, Y. V. Nelyubina, V. N. Kalinin, *Mendeleev Commun.* **2014**, *24*, 386.
- [37] a) T. Freese, *Masterarbeit*, TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, **2015**; b) T. Freese, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [38] E. A. Anderzhanoanova, I. I. Afanas'ev, V. S. Kudrin, K. S. Rayevsky, *Ann. NY Acad. Sci.* **2000**, *914*, 137.
- [39] a) I. A. Cherepanov, L. H. Kusaeva, I. A. Godovikov, V. N. Kalinin, *Russ. Chem. Bull.* **2009**, *58*, 2474; b) E. Y. Khmel'nitskaya, V. I. Levina, L. A. Trukhacheva, N. B. Grigoriev, V. N. Kalinin, I. A. Cherepanov, S. N. Lebedev, V. G. Granik, *Russ. Chem. Bull.* **2004**, *53*, 2840; c) B. Rosenkranz, B. R. Winkelmann, M. J. Parnham, *Clin. Pharmacokinet.* **1996**, *30*, 372.
- [40] A. Lawson, D. H. Miles, *Chem. Ind. (London)* **1958**, 461.
- [41] G. Romeo, U. Chiacchio, *Modern heterocyclic chemistry, Vol. 1* (Hrsg.: J. Alvarez-Builla), Wiley-VCH, Weinheim, **2011**, 1047.
- [42] a) R. Huisgen, H. Gotthardt, H. O. Bayer, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 185; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3*, 135; b) R. Huisgen, H. Gotthardt, H. O. Bayer, F. C. Schaefer, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 185; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3*, 136.
- [43] a) A. Padwa (Hrsg.), *General Heterocyclic Chemistry Series*, Wiley, New York, N.Y., **1984**; b) A. Padwa, *Synthetic Applications of 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry Toward Heterocycles and Natural Products*, 1. Aufl., Interscience, **2002**; c) H. L. Gingrich, J. S. Baum, *Chemistry of Heterocyclic Compounds: A Series of Monographs* (Hrsg.: I. J. Turchi), John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, NJ, USA, **1986**, S. 731; d) G. W. Gribble, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds* (Hrsg.: D. C. Palmer, E. C. Taylor, P. Wipf, A. Weissberger), John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **2003**, S. 473.



- [44] a) D. C. Palmer, E. C. Taylor, P. Wipf, A. Weissberger (Hrsg.), *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **2003**;  
b) I. J. Turchi (Hrsg.), *Chemistry of Heterocyclic Compounds: A Series of Monographs*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **1986**.
- [45] a) S. Peddibhotla, J. J. Tepe, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12776; b) M. S. T. Morin, D. J. St-Cyr, B. A. Arndtsen, E. H. Krenske, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17349.
- [46] A. D. Melhado, G. W. Amarante, Z. J. Wang, M. Luparia, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3517.
- [47] J. Dumas, E. Péligot, *Ann. Chim. Phys.* **1835**, 5.
- [48] a) H.-W. Wanzlick, H.-J. Kleiner, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 1204; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3*, 65; b) H.-W. Wanzlick, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 129; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1962**, *1*, 75; c) B. Lachmann, H. Steinmaus, H.-W. Wanzlick, *Tetrahedron* **1971**, *27*, 4085.
- [49] K. Öfele, *J. Organometal. Chem.* **1968**, 43.
- [50] R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3719.
- [51] R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 1762.
- [52] a) A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361; b) A. J. Arduengo, R. Krafczyk, *Chem. Unserer Zeit* **1998**, *32*, 6.
- [53] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen. Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden*, 3. Aufl., Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, **2015**.
- [54] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, H. Butenschön, *Organische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2014**.
- [55] A. Schmidt, Z. Guan, *Synthesis* **2012**, 3251.
- [56] M. M. Hanninen, A. Peuronen, H. M. Tuononen, *Chemistry* **2009**, *15*, 7287.
- [57] A. Peuronen, M. M. Hanninen, H. M. Tuononen, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 2577.

- [58] a) J.-I. Nakajima, K. Hirai, H. Tomioka, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 1500; b) A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463.
- [59] A. Mavridis, J. F. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3827.
- [60] a) E. F. V. Scriven, C. A. Ramsden (Hrsg.) *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Elsevier Inc., Amsterdam, **2016**; b) S. Díez-González (Hrsg.), *N-Heterocyclic Carbenes*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2010**.
- [61] a) E. Despagnet-Ayoub, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10198; b) Y. Ishida, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA (PNAS)* **2006**, *103*, 13585; c) V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2006**, *312*, 719.
- [62] S. P. Nolan (Hrsg.), *N-Heterocyclic carbenes. Effective tools for organometallic synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2014**.
- [63] a) X. Zhou, L. Zhou, *Theor. Chem. Acc.* **2016**, *135*, 921; b) C.-H. Lu, Y.-J. Hung, P.-S. Hsieh, *Eur. J. Pharm.* **2016**, 789, 60.
- [64] a) D. Martin, V. M. Marx, R. H. Grubbs, G. Bertrand, *Adv. Syn. Catal.* **2016**, *358*, 965; b) T. Sperger, I. A. Sanhueza, F. Schoenebeck, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1311; c) E. Levin, E. Ivry, C. E. Diesendruck, N. G. Lemcoff, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 4607; d) C. Guo, M. Fleige, D. Janssen-Muller, C. G. Daniliuc, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 7840; e) S. A. Patil, S. A. Patil, R. Patil, R. S. Keri, S. Budagumpi, G. R. Balakrishna, M. Tacke, *Future Med. Chem.* **2015**, *7*, 1305.
- [65] E. L. Kolychev, I. A. Portnyagin, V. V. Shuntikov, V. N. Khrustalev, M. S. Nechaev, *J. Organometal. Chem.* **2009**, *694*, 2454.
- [66] a) V. César, N. Lugan, G. Lavigne, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11286; b) T. Guo, S. Dechert, S. Meyer, F. Meyer, *Organometallics* **2012**, *31*, 8537; c) N. Vujković, V. César, N. Lugan, G. Lavigne, *Chemistry* **2011**, *17*, 13151.
- [67] C. C. Scarborough, B. V. Popp, I. A. Guzei, S. S. Stahl, *J. Organometal. Chem.* **2005**, *690*, 6143.

- [68] G. A. Chesnokov, M. A. Topchiy, P. B. Dzhevakov, P. S. Griбанov, A. A. Tukov, V. N. Khrustalev, A. F. Asachenko, M. S. Nechaev, *Dalton Trans* **2017**, 46, 4331.
- [69] D. Enders, T. Balensiefer, *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 534.
- [70] a) D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 5606; b) B.-S. Li, Y. Wang, R. S. J. Proctor, Y. Zhang, R. D. Webster, S. Yang, B. Song, Y. R. Chi, *Nature Commun.* **2016**, 7, 12933; c) D. W. C. MacMillan, *Nature* **2008**, 455, 304.
- [71] J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer, *Biochemie*, 7. Aufl., Springer Spektrum, Berlin, **2013**.
- [72] O. Hollóczki, Z. Kelemen, L. Nyulászi, *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 6014.
- [73] A. Berkessel, S. Elfert, K. Etzenbach-Effers, J. H. Teles, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 7275; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 7120.
- [74] a) Y.-J. Kim, A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5757; b) A. M. Magill, K. J. Cavell, B. F. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8717.
- [75] a) R. de Vreese, M. D'hooghe, *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, 8, 398; b) X. Zhao, D. A. DiRocco, T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 12466.
- [76] S. Gehrke, O. Hollóczki, *Angew. Chem.* **2017**, 129, 16613; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 16395.
- [77] E. Fischer, *Liebigs Ann./Recl.* **1882**, 316.
- [78] W. D. Ollis, S. P. Stanforth, C. A. Ramsden, *Tetrahedron* **1985**, 41, 2239.
- [79] A. Smeyanov, J. C. Namyslo, E. Hübner, M. Nieger, A. Schmidt, *Tetrahedron* **2015**, 71, 9028.
- [80] a) K. T. Potts, P. M. Murphy, W. R. Kuehnling, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 2889; b) K. T. Potts, P. M. Murphy, M. R. DeLuca, W. R. Kuehnling, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 2898.

- [81] a) S. Kafka, B. Larissegger-Schnell, T. Kappe, *J. Heterocycl. Chem.* **2004**, *41*, 717; b) A. Schmidt, T. Habeck, A. S. Lindner, B. Snovydyovych, J. C. Namyslo, A. Adam, M. Gjika, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2236.
- [82] A. Schmidt, N. Münster, A. Dreger, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2851; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2790.
- [83] A.-L. Lücke, S. Wiechmann, T. Freese, M. Nieger, T. Földes, I. Pápai, M. Gjika, A. Adam, A. Schmidt, *Tetrahedron* **2018**, *74*, 2092.
- [84] C. A. Ramsden, W. P. Oziminski, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 7158.
- [85] A. Schmidt, S. Wiechmann, C. F. Otto, *Advances in Heterocyclic Chemistry* (Hrsg.: E. F. V. Scriven, C. A. Ramsden), Elsevier, **2016**, 143.
- [86] J. Hassan, M. Sévignon, C. Gozzi, E. Schulz, M. Lemaire, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1359.
- [87] A. d. Meijere, S. Bröse, M. Oestreich (Hrsg.), *Metal Catalyzed Cross-Coupling Reactions and More, 3 Volume Set*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.
- [88] A. G. Davies, *Appl. Organometal. Chem.* **1998**, *12*, 878.
- [89] H. A. Ioannidou, A. Martin, A. Gollner, P. A. Koutentis, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 5113.
- [90] K. C. Nicolaou, C. N. C. Boddy, S. Bräse, N. Winssinger, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2230; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2096.
- [91] J. L. Gustafson, D. Lim, K. T. Barrett, S. J. Miller, *Angew. Chem.* **2011**, 5231; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5125.
- [92] a) D. A. Alonso, C. Nájera, M. C. Pacheco, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 5588; b) A. Zapf, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1830; c) C. Zhang, J. Huang, M. L. Trudell, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3804.
- [93] J. Almond-Thynne, D. C. Blakemore, D. C. Pryde, A. C. Spivey, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 40.
- [94] S. Mo, Z. Zhang, G. Zhang, Y. Ding, Q. Li, *Curr. Org. Sci.* **2017**, *14*, 462.
- [95] A. Suzuki, *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57.

- [96] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457.
- [97] J. K. Stille, K. S. Y. Lau, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 10, 434.
- [98] A. L. Casado, P. Espinet, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8978.
- [99] K. Matos, J. A. Soderquist, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 461.
- [100] A. d. Meijere, S. Bräse, M. Oestreich (Hrsg.), *Metal-catalyzed cross-coupling reactions and more*, Wiley-VCH, Weinheim, **2014**.
- [101] A. J. J. Lennox, G. C. Lloyd-Jones, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 7506; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 7362.
- [102] D. Yuan, L. Chen, L. Yuan, S. Liao, M. Yang, Q. Zhang, *Chem. Eng. J.* **2016**, 287, 241.
- [103] K. Ding, S. Wang, *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 3707.
- [104] E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 2824; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2768.
- [105] a) K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 16, 4467;  
b) K. Sonogashira, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 653, 46.
- [106] L. Kürti, B. Czakó, *Strategic applications of named reactions in organic synthesis. Background and detailed mechanisms; 250 named reactions*, 1. Aufl., Elsevier Acad. Press, Amsterdam, **2009**.
- [107] a) H. Doucet, J.-C. Hierso, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 850; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 834; b) A. L. K. Shi Shun, R. R. Tykwinski, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1050; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1034.
- [108] D. Mujahidin, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 2689.
- [109] U. Dunkel, *Dissertation*, TU Braunschweig, Braunschweig, **2007**.
- [110] A. Smeyanov, *Dissertation*, TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, **2015**.
- [111] H. Kato, M. Ohta, *Bull. Chem. Sci. Jpn.* **1959**, 32, 282.

- [112] L. Plougastel, O. Koniev, S. Specklin, E. Decuypere, C. Créminon, D.-A. Buisson, A. Wagner, S. Kolodych, F. Taran, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 9376.
- [113] F. Dumitrașcu, C. Drăghici, D. Dumitrescu, L. Tarko, D. Râileanu, *Liebigs Ann./Recl.* **1997**, 1997, 2613.
- [114] V. N. Kalinin, S. Fan Min, P. V. Petrovskii, *J. Organometal. Chem.* **1989**, 379, 195.
- [115] L. B. Kier, D. Dhawan, *J. Pharm. Sci.* **1962**, 51, 1058.
- [116] M. Beller, C. Bolm, *Transition Metals for Organic Synthesis*, 2. Aufl., Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2004**.
- [117] T. T. Dang, N. Rasool, T. T. Dang, H. Reinke, P. Langer, *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 845.
- [118] P. Kirsch, S. Beck, M. Junge, A. Beyer, U. Patwal, WO2016029996 (A1).
- [119] a) N. R. Patel, R. A. Flowers, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 4672; b) H. G. Kuivila, J. F. Reuwer, J. A. Mangravite, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 2666.
- [120] a) H. C. Brown, G. A. Molander, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 4512; b) G. Noonan, A. G. Leach, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, 13, 2555.
- [121] a) C. E. Willans, C. A. Kilner, M. A. Fox, *Chemistry* **2010**, 16, 10644; b) T. Karthikeyan, S. Sankararaman, *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 5834.
- [122] a) E. V. van der Eycken, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 10237; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 10039; b) R. S. Varma, V. Polshettiwar (Hrsg.), *Green chemistry*, Vol. 7, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2010**.
- [123] A.-L. Lücke, *Bachelorarbeit*, TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, **2014**.
- [124] R. R. González, L. Liguori, A. M. Carrillo, H.-R. Bjørsvik, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 9591.
- [125] a) L. Caron, L.-C. Campeau, K. Fagnou, *Org. Lett.* **2008**, 10, 4533; b) Y. Chen, W. Liang, W. H. Choi, J. Huang, Q. Dong, F. Zhu, J. Su, *Dyes and Pigments* **2015**, 123, 196.

- [126] R. Rajagopal, D. V. Jarikote, K. V. Srinivasan, *Chem. Commun.* **2002**, 0, 616.
- [127] D. A. Widdowson, R. Wilhelm, *Chem. Commun.* **2003**, 5, 578.
- [128] V. Farina, V. Krishnamurthy, W. J. Scott, *Organic Reactions* **2004**, 50.
- [129] J. Köhler, R. Meyer, A. Homburg, *Explosivstoffe*, 10. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [130] H. Dorias, *Gefährliche Güter. Eigenschaften, Handhabung, Lagerung und Beförderung. Ein Lehrbuch*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1984**.
- [131] A. L. Casalnuovo, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4324.
- [132] a) J. Xiao, Z. Lu, Z. Li, Y. Li, *Appl. Organometal. Chem.* **2015**, 29, 646; b) K. M. Bjerglund, T. Skrydstrup, G. A. Molander, *Org. Lett.* **2014**, 16, 1888; c) S. W. Wright, D. L. Hageman, L. D. McClure, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 6095; d) R. N. Brookins, K. S. Schanze, J. R. Reynolds, *Macromolecules* **2007**, 40, 3524.
- [133] I. Damljanić, D. Stevanović, A. Pejović, D. Ilić, M. Živković, J. Jovanović, M. Vukićević, G. A. Bogdanović, N. S. Radulović, R. D. Vukićević, *RSC Adv.* **2014**, 4, 43792.
- [134] X. Qi, L.-B. Jiang, H.-P. Li, X.-F. Wu, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 17650.
- [135] S. Wiechmann, T. Freese, M. H. H. Drafz, E. G. Hübner, J. C. Namyslo, M. Nieger, A. Schmidt, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 11822.
- [136] J. Knorr, P. Sokkar, S. Schott, P. Costa, W. Thiel, W. Sander, E. Sanchez-Garcia, P. Nuernberger, *Nature Commun.* **2016**, 7, 12968.
- [137] C. Reichardt, T. Welton, *Solvents and solvent effects in organic chemistry*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- [138] a) F. H. Allen, I. J. Bruno, *Acta crystallographica. Section B, Structural science* **2010**, 66, 380; b) F. H. Allen, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *International Tables for Crystallography* (Hrsg.: H. Fuess), 2. Aufl., Springer Netherlands, Amsterdam, **2006**, 790; c) C. E. Mortimer, U. Müller, *Chemie. Das Basiswissen der Chemie. 128 Tabellen*, 10. Aufl., Thieme, Stuttgart, **2010**.

- [139] R. Martin, S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1461.
- [140] A.-L. Lücke, S. Wiechmann, T. Freese, Z. Guan, A. Schmidt, *Z. Naturforsch.* **2016**, *71 B*, 643.
- [141] a) M. H. H. Drafz, *Dissertation*, TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, **2014**; b) C. Ehrhardt, *unveröffentlichte Ergebnisse*; c) M. Söftje, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [142] a) R. Nishiyabu, Y. Kubo, T. D. James, J. S. Fossey, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1106; b) D. O'Hagan, H. S. Rzepa, *Chem. Commun.* **1997**, 645.
- [143] S. J. Lee, K. C. Gray, J. S. Paek, M. D. Burke, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 466.
- [144] E. P. Gillis, M. D. Burke, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14084.
- [145] E. P. Gillis, M. D. Burke, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6716.
- [146] P. J. Duggan, E. M. Tyndall, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2002**, *11*, 1325.
- [147] H. Noguchi, K. Hojo, M. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 758.
- [148] a) S. Darses, J.-P. Genet, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 288; b) E. Vedejs, R. W. Chapman, S. C. Fields, S. Lin, M. R. Schrimpf, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 3020.
- [149] J. J. Molloy, A. J. B. Watson, *ACS Symposium Series* (Hrsg.: A. Coca), Oxford Univ. Press., **2018**, 379.
- [150] A.-L. Lücke, *Masterarbeit*, TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, **2015**.
- [151] S. Mummel, *Bachelorarbeit*, TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, **2018**.
- [152] S. Laulhé, J. M. Blackburn, J. L. Roizen, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 4440.
- [153] A. J. J. Lennox, G. C. Lloyd-Jones, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 412.
- [154] a) S. Nishimura, *Handbook of heterogeneous catalytic hydrogenation for organic synthesis*, 1. Aufl., Wiley-Interscience, New York, **2001**; b) T. Iwasawa, M. Tokunaga, Y. Obora, Y. Tsuji, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6554.
- [155] O. Schuster, L. Yang, H. G. Raubenheimer, M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3445.



- [156] M. S. Mohamed Ahmed, A. Sekiguchi, T. Shimada, J. Kawashima, A. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, 78, 327.
- [157] M. T. Rahman, T. Fukuyama, I. Ryu, K. Suzuki, K. Yonemura, P. F. Hughes, K. Nokihara, *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 2703.
- [158] B.-N. Lin, S.-H. Huang, W.-Y. Wu, C.-Y. Mou, F.-Y. Tsai, *Molecules* **2010**, 15, 9157.
- [159] F. Katzsich, D. Eißmann, E. Weber, *Struct. Chem.* **2012**, 23, 245.
- [160] A. Caporale, S. Tartaglia, A. Castellin, O. de Lucchi, *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, 10, 384.
- [161] M. A. Daniele, Y. P. Bandera, S. H. Foulger, *Photochem. Photobiol.* **2012**, 88, 129.
- [162] X. Xie, T. Y. Zhang, Z. Zhang, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 6522.
- [163] Y.-H. Liu, C. Chen, L.-M. Yang, *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 9275.
- [164] M. Yu, M. Wang, X. Chen, B. Hong, X. Zhang, C. Cheng, *J. Chem. Res.* **2005**, 2005, 558.
- [165] R. C. Dougherty, R. L. Foltz, L. B. Kier, *Tetrahedron* **1970**, 26, 1989.
- [166] T. Le Gall, S. Baltatu, S. Collins, *Synthesis* **2011**, 3687.
- [167] S. Wiechmann, *Masterarbeit*, TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, **2013**.
- [168] S. Wiechmann, *Dissertation*, TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, **2016**.
- [169] A. Dreger, *Dissertation*, TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, **2012**.
- [170] A. Schmidt, B. Snovydyovych, T. Habeck, P. Dröttboom, M. Gjikaj, A. Adam, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 4909.
- [171] a) G. Fraenkel, K. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10336; b) G. Fraenkel, S. Subramanian, A. Chow, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6300; c) V. H. Gessner, J. Becker, K.-S. Feichtner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2015, 1841; d) F. M. Bickelhaupt, N. J. R. van Eikema Hommes, C. Fonseca Guerra, E. J. Baerends, *Organometallics*

- 1996**, 15, 2923; e) G. Hamdoun, M. Sebban, V. Tognetti, A. Harrison-Marchand, L. Joubert, J. Maddaluno, H. Oulyadi, *Organometallics* **2015**, 34, 1932.
- [172] M. G. Ezernitskaya, B. V. Lokshin, E. I. Kazimirchuk, V. N. Khandozhko, V. N. Kalinin, *Mikrochimica Acta Supplement, Vol. 14* (Hrsg.: J. Mink, G. Keresztury, R. Kellner), Springer Vienna, Vienna, **1997**, 381.
- [173] D. Grosch, *Forschungspraktikum*, TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, **2015**.
- [174] a) E. G. Palacios, A. J. Monhemius, *Hydrometallurgy* **2001**, 62, 135; b) B. C. Smith, *Infrared spectral interpretation. A systematic approach*, 2. Aufl., CRC Press, Boca Raton, **1999**.
- [175] G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies. Tables and charts*, 3. Aufl., Wiley, Chichester, **2010**.
- [176] J. Lee, J. Kim, H. Kim, Y. M. Bae, K.-H. Lee, H. J. Cho, *J. Micromech. Microeng.* **2013**, 23, 35007.
- [177] a) C. Kendall, M. Isabelle, F. Bazant-Hegemark, J. Hutchings, L. Orr, J. Babrah, R. Baker, N. Stone, *Analyst* **2009**, 134, 1029; b) J. Kneipp, H. Kneipp, K. Kneipp, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1052.
- [178] a) Y. Bai, Y. Yin, J. Yang, C. Qing, W. Zhang, *J. Raman Spectrosc.* **2011**, 42, 831; b) M. Zdrojek, J. Judek, M. Wasik, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, 108, 225501.
- [179] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 823; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, 23, 831.
- [180] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of laboratory chemicals*, 6. Aufl., Elsevier, Amsterdam, Boston (Massachusetts), **2009**.
- [181] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, 29, 2176.
- [182] a) J.-D. Chai, M. Head-Gordon, *Physical chemistry chemical physics: PCCP* **2008**, 10, 6615; b) J.-D. Chai, M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **2008**, 128, 84106; c) S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, 27, 1787.

- [183] a) M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265; b) T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. V. R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294; c) R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650; d) A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639.
- [184] a) A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378; b) J. Tomasi, B. Mennucci, E. Cancès, *J. Mol. Struct.* **1999**, *464*, 211.
- [185] S. Kolodych, E. Rasolofonjatovo, M. Chaumontet, M.-C. Nevers, C. Créminon, F. Taran, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12056; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 12278.
- [186] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR spectroscopy of the non-metallic elements*, 1. Aufl., Wiley, Chichester, **1997**.
- [187] K. Turnbull, *J. Heterocycl. Chem.* **1985**, *22*, 965.
- [188] G. Sreenilayam, R. Fasan, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 1532.
- [189] R. Gawinecki, E. Kolehmainen, Z. Kucybała, B. Ośmiałowski, R. Kauppinen, *Magn. Reson. Chem.* **1998**, *36*, 848.
- [190] D. C. Brown, K. Turnbull, *Synthetic Commun.* **2013**, *43*, 3233.
- [191] R. Rohlmann, T. Stopka, H. Richter, O. García Mancheño, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 6050.
- [192] T. Wezeman, J. Comas-Barceló, M. Nieger, J. P. A. Harrity, S. Bräse, *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 1575.
- [193] F. Dumitrașcu, C. Drâghici, D. Dumitreșcu, L. Tarko, D. Râileanu, *Liebigs Ann./Recl.* **1997**, *1997*, 2613.
- [194] A. Arcelli, A. Bongini, G. Porzi, S. Rinaldi, *J. Phys. Org. Chem.* **2012**, *25*, 132.
- [195] Q. Li, J. Li, L. Deng, Q. Wang, Z. Gao, Di Liu, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 417.
- [196] K. Kawakami, A. Tsuda, *Chemistry, an Asian Journal* **2012**, *7*, 2240.
- [197] D. D. Kenning, K. A. Mitchell, T. R. Calhoun, M. R. Funfar, D. J. Sattler, S. C. Rasmussen, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 9073.

- [198] H. Cheng, B. Djukic, H. A. Jenkins, S. I. Gorelsky, M. T. Lemaire, *Can. J. Chem.* **2010**, 88, 954.
- [199] R. L. Schwiderski, S. C. Rasmussen, *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 5453.
- [200] a) J. Higuchi, M. Fujisawa, Y. Yokoyama, M. Yagi, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* **1999**, 124, 53; b) M.-Q. Yan, J. Yuan, F. Lan, S.-H. Zeng, M.-Y. Gao, S.-H. Liu, J. Chen, G.-A. Yu, *Org. Biomol. Chem.* **2017**, 15, 3924; c) V. Elumalai, A. H. Sandtorv, H.-R. Bjørsvik, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 1344.
- [201] J. Tang, A. Biafora, L. J. Goossen, *Angew. Chem.* **2015**, 127, 13324; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 13130.
- [202] J. L. Serrano, J. Pérez, L. García, G. Sánchez, J. García, P. Lozano, V. Zende, A. Kapdi, *Organometallics* **2015**, 34, 522.
- [203] T. Thiemann, Y. Tanaka, S. Hisaindee, M. Kaabi, *J. Chem. Res. (S)* **2010**, 34, 34.
- [204] Y. Yabe, T. Maegawa, Y. Monguchi, H. Sajiki, *Tetrahedron* **2010**, 66, 8654.
- [205] M. Begtrup, J. Elguero, R. Faure, P. Camps, C. Estopá, D. Ilavský, A. Fruchier, C. Marzin, J. de Mendoza, *Magn. Reson. Chem.* **1988**, 26, 134.
- [206] G. Schroeder, M. Zelazna, B. Koziol, *J. Prakt. Chem.* **1992**, 334, 183.
- [207] J. D. Holbrey, W. M. Reichert, I. Tkatchenko, E. Bouajila, O. Walter, I. Tommasi, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **2003**, 1, 28.
- [208] G. Świdorski, S. Wojtulewski, M. Kalinowska, R. Świsłocka, W. Lewandowski, *J. Mol. Struc.* **2011**, 993, 448.
- [209] K. Akhbari, S. Beheshti, A. Morsali, G. Bruno, H. A. Rudbari, *Inorg. Chimi. Acta* **2014**, 423, 101.
- [210] A. M. Voutchkova, M. Feliz, E. Clot, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12834.
- [211] W. Lewandowski, G. Świdorski, R. Świsłocka, S. Wojtulewski, P. Koczoń, *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, 18, 918.

- [212] L. J. Goossen, N. Rodríguez, C. Linder, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15248.
- [213] B. Artetxe, S. Reinoso, L. San Felices, P. Vitoria, A. Pache, J. Martín-Caballero, J. M. Gutiérrez-Zorrilla, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 241.
- [214] E. Regulska, M. Samsonowicz, R. Świsłocka, W. Lewandowski, *J. Mol. Struc.* **2005**, *744-747*, 353.
- [215] Z.-Z. Yang, D.-E. Jiang, X. Zhu, C. Tian, S. Brown, C.-L. Do-Thanh, L.-N. He, S. Dai, *Green Chem.* **2014**, *16*, 253.
- [216] V. R. Paoli-Monteiro, M. Suzuki, J. A. Vanin, L. W. Reeves, *Can. J. Chem.* **1983**, *61*, 347.
- [217] a) C. L. Beck, A. H. Winter, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 3152; b) P. Mateus, R. Delgado, P. Brandão, V. Félix, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 4611.
- [218] Á. Moneo, J. P. Telo, *J. Phys. Org. Chem.* **2012**, *25*, 1139.
- [219] A. Ueno, Y. Kayaki, T. Ikariya, *Organometallics* **2014**, *33*, 4479.
- [220] S. Berger, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 2055.
- [221] TCI Chemicals, *Analysenzertifikat. N-(tert-Butoxycarbonyl)-O-benzyl-L-tyrosine*, Tokyo, **2017**.
- [222] S. Nishiyama, Y. Suzuki, S. Yamamura, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 379.
- [223] L. Feng, Y. Wang, F. Liang, M. Xu, X. Wang, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 3175.
- [224] A. F. Asachenko, K. R. Sorochkina, P. B. Dzhevakov, M. A. Topchiy, M. S. Nechaev, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 3553.
- [225] K. Ono, R. Aizawa, T. Yamano, S. Ito, N. Yasuda, K. Johmoto, H. Uekusa, N. Iwasawa, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 13683.
- [226] T. Auvil, A. Mattson, *Synthesis* **2012**, 2173.
- [227] I. J. S. Fairlamb, A. R. Kapdi, A. F. Lee, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4435.

- [228] a) M. Maity, U. Maitra, *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 18952; b) G. Lu, R. Franzén, Q. Zhang, Y. Xu, *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 4255.
- [229] J. Kehlbeck, E. Dimise, S. Sparks, S. Ferrara, J. Tanski, C. Anderson, *Synthesis* **2007**, 1979.
- [230] S. Fu, N.-Y. Chen, X. Liu, Z. Shao, S.-P. Luo, Q. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 8588.
- [231] J. Jin, Y. Luo, C. Zhou, X. Chen, Q. Wen, P. Lu, Y. Wang, *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 11368.
- [232] L. Ube Industries, EP1847545 A1.
- [233] O. S. Morozov, A. F. Asachenko, D. V. Antonov, V. S. Kochurov, D. Y. Paraschuk, M. S. Nachaev, *Adv. Synt. Cat.* **2013**, 2671.
- [234] Q. Xiao, R. T. Ranasinghe, A. M.P. Tang, T. Brown, *Tetrahedron* **2007**, 63, 3483.
- [235] E. Paegle, S. Belyakov, P. Arsenyan, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 3831.
- [236] A. Smeyanov, A. Schmidt, *Synth. Commun.* **2013**, 43, 2809.
- [237] D. Schindler, F. Eissmann, E. Weber, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, 7, 3549.
- [238] M.-H. Son, J. Y. Kim, E. J. Lim, D.-J. Baek, K. Choi, J. K. Lee, A. N. Pae, S.-J. Min, Y. S. Cho, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2013**, 23, 1472.
- [239] I. K. Sagamanova, S. Sayalero, S. Martínez-Arranz, A. C. Albéniz, M. A. Pericàs, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, 5, 754.
- [240] M. A. Topchiy, A. F. Asachenko, M. S. Nechaev, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 3319.
- [241] S. P. Westrip, *J. Appl. Crystallogr.* **2010**, 43, 920.
- [242] B. Snovydyovych, *Dissertation*, TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, **2009**.
- [243] a) F. Lederle, F. Meyer, C. Kaldun, J. C. Namyslo, E. G. Hübner, *New J. Chem.* **2017**, 41, 1925; b) F. Lederle, C. Kaldun, J. C. Namyslo, E. G. Hübner, *Helv. Chim. Acta* **2016**, 99, 255.

- [244] H. Do, H. Tran, L. Ohlendorf, T. Ngo, T. Dang, P. Ehlers, A. Villinger, P. Langer, *Synlett* **2015**, 2429.
- [245] a) M. Roche, S. M. Salim, J. Bignon, H. Levaique, J.-D. Brion, M. Alami, A. Hamze, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 6715; b) S. Specklin, E. Decuypere, L. Plougastel, S. Aliani, F. Taran, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 7772.
- [246] J. L. Dutton, R. Tabeshi, M. C. Jennings, A. J. Lough, P. J. Ragonna, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8594.